BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

ZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 1 CYCLISCH GEBUNDENEM STICKSTOFFATOM
STAMMKERNE

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

LITHOPRINTERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1942

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1935

Mitarbeiter:

Günther Ammerlahn
Margarete Baumann
Gertrud Berend
Jakob Bikerman
Georg Cohn
Olga Dietrich
Gustav Haas
Fritz Höhn
Hermann Homann
Konrad Ilberg
Edith Josephy
Benno Kühn
Gerhard Langer
Kornelia Loria
Elisabeth Materne
Hermann Mayer
Wilhelm Merz
Rudolf Ostertag
Karl Ott
Fritz Radt
Otto Sachtleben
Dora Stern
Eugen Weegmann

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel	Bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. Phys.	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] 30, 1024
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
Ar. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	48, 762
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERs Polytechnisches Journal
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERs Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm. [1])	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINs Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab. [1]	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1] Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.	= linear
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol	= Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
akt.	= aktiv	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
alkal.	= alkalisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkoh.	= alkoholisch	ms-	= meso-
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
Anm.	= Anmerkung	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
Aufl.	= Auflage	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	%	= Prozent
Bd.	= Band	%ig	= prozentig
ber.	= berechnet	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	RV	= Reduktionsvermögen
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. a.	= siehe auch
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer [1]
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	ϰ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
mμ	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N$.

1. Äthylenimin $C_2H_5N = H_2C\langle_{NH}\rangle CH_2$. Zur Konstitution vgl. Howard, Marckwald, *B.* **32**, 2036; Ma., *B.* **33**, 764; Ma., Frobenius, *B.* **34**, 3544. — *B.* Beim Behandeln von β-Brom-äthylaminhydrobromid mit Silberoxyd in Wasser (Gabriel, *B.* **21**, 1049) oder mit überschüssiger 33%iger Kalilauge (G., *B.* **21**, 2665; G., Stelzner, *B.* **28**, 2929). Neben β-Amino-diäthyläther und anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem β-Chlor-äthylamin oder bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit Natriumäthylat-Lösung auf 150—160° (Knorr, Meyer, *B.* **38**, 3130). — Leicht bewegliche, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 55—56° (G., S.). Raucht an der Luft; D^{24}: 0,8321; mischbar mit Wasser (G., S.). Reagiert stark alkalisch (G., S.). — Zersetzt sich in wäßriger oder salzsaurer Lösung leicht (G., *B.* **21**, 1052). Ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung beständig (Ma., *B.* **33**, 765). Addiert kein Brom (Ma., F.). Beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure bildet sich β-Chlor-äthylaminhydrochlorid; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (G., *B.* **21**, 1053). Gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Kühlung $\beta.\beta'$-Diamino-diäthylsulfid (G., Eschenbach, *B.* **30**, 2497). Liefert bei Einw. von Schwefeldioxyd in wäßr. Lösung Taurin (G., *B.* **21**, 2667). Mit überschüssiger Schwefelsäure erhält man [β-Amino-äthyl]-schwefelsäure (G., *B.* **21**, 1056, 2666). Liefert mit überschüssiger salpetriger Säure bei 40° Glykol (Euler, *C.* **1903** II, 1165; *A.* **330**, 280). Beim Eindampfen mit Salpetersäure bildet sich β-Oxy-äthylaminnitrat (G., *B.* **21**, 2668). Bei der Einw. von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung entsteht Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumjodid (G., S.). Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in absol. Äther unter Eiskühlung und nachfolgenden Erwärmen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad erhält man 2-Mercapto-4.5-dihydro-thiazol (Syst. No. 4271) (G., S.). Liefert mit Phenylsenföl in Äther unter Kühlung N-Phenyl-N'.N'-äthylen-thioharnstoff (G., S.). Physiologische Wirkung: Ehrlich bei G., *B.* **21**, 2669. — $3C_2H_5N + 3HI + 2BiI_3$. Rote Blättchen. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren (G., *B.* **21**, 1051). — $2C_2H_5N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (G., *B.* **21**, 1050). — **Pikrat** $C_2H_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln

(aus Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **21**, 1050; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 123). F: 142°; leicht löslich in lauwarmem Wasser (G., *B.* **21**, 1050). — Oxalat $C_2H_5N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 115° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (G., S.).

N-Methyl-äthylenimin $C_3H_7N = C_2H_4N \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin oder bromwasserstoffsaurem Methyl-[β-brom-äthyl]-amin mit Natriumäthylat-Lösung auf 160° (KNORR, MEYER, *B.* **38**, 3133, 3135). In geringer Menge beim Destillieren von salzsaurem Methyl-[β-chloräthyl]-amin mit Natronlauge (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3551). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{764}: 27,5°; $D^{19,5}$: 0,7572; n_D^{19}: 1,3885[1]); mischbar mit Wasser (MA., F.). — Ist gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig (MA., F.). Reagiert nicht mit Brom (MA., F.). Beim Verdampfen der salzsauren Lösung hinterbleibt Methyl-[β-chlor-äthyl]-aminhydrochlorid (MA., F.). Beim Verdampfen der mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßrigen Lösung bildet sich N-Methyl-taurin (MA., F.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin (MA., F.). Bei der Einw. von Methyljodid erhält man Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumjodid (MA., F.). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-benzamid (Bd. IX, S. 202) (MA., F.), mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge Benzolsulfonsäure-[methyl-(β-chloräthyl)-amid] (Bd. XI, S. 41) (MA., F.). — $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 95°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (MA., F.). — Pikrat $C_3H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 120—122°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (MA., F.).

N-Benzoyl-äthylenimin $C_9H_9ON = C_2H_4N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Äthylenimin mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung unter Eiskühlung (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2933). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu einer Krystallmasse, die etwas über 0° schmilzt. Siedet bei 240° unter Zersetzung und Bildung von 2-Phenyl-oxazolin $\begin{matrix} H_2C \cdot O \\ H_2C \cdot N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195). Beim Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure entsteht N-[β-Chloräthyl]-benzamid.

N-Phenyl-N'.N'-äthylen-harnstoff $C_9H_{10}ON_2 = C_2H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylenimin und Phenylisocyanat in Äther unter Kühlung (G., S., *B.* **28**, 2936). — Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 82—83°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° N-[β-Chlor-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 348) und 2-Phenylimino-oxazolidin (Syst. No. 4271).

N-Phenyl-N'.N'-äthylen-thioharnstoff $C_9H_{10}N_2S = C_2H_4N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylenimin und Phenylsenföl in Äther unter Kühlung (G., S., *B.* **28**, 2935). — Nadeln. F: 80°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht 2-Phenylimino-thiazolidin (Syst. No. 4271).

N-Benzolsulfonyl-äthylenimin $C_8H_9O_2NS = C_2H_4N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Äthylenimin mit Benzolsulfochlorid und überschüssiger Alkalilauge (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2037). — Öl. Unlöslich in Alkalien.

N-p-Toluolsulfonyl-äthylenimin $C_9H_{11}O_2NS = C_2H_4N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog N-Benzolsulfonyl-äthylenimin (H., M., *B.* **32**, 2037). — Krystalle (aus Ligroin). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Ligroin, sehr schwer in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge.

N-Benzalamino-äthylenimin, N.N-Äthylen-N'-benzal-hydrazin $C_9H_{10}N_2 = C_2H_4N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_9H_{10}N_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 208.

2. Stammkerne C_3H_7N.

1. ***Trimethylenimin*** $C_3H_7N = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (mit —NH— zwischen den endständigen CH_2-Gruppen). Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2677). — *B.* Neben einer Verbindung $C_6H_{14}N_2$ (Bd. IV, S. 149)[2]) beim Erhitzen von γ-Brom-propylaminhydrobromid mit der äquimolekularen Menge Kalilauge im Rohr auf 80° (G., W., *B.* **21**, 2676). Neben β-Picolin bei der trocknen Destillation von salzsaurem Trimethylendiamin (LADENBURG, SIEBER, *B.* **23**, 2727). Beim Kochen von N-p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin (S. 3) mit Amylalkohol und Natrium (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2032). — Nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Kp_{748}: 63°; $D^{20,4}$: 0,8436 (H., M.). Bildet an der Luft Nebel; ist mischbar mit Wasser und Alkohol

[1]) Berechnet aus der im Original angegebenen Mol.-Refr. 17,78 (Beilstein-Redaktion).

[2]) Vielleicht als N-[γ-Amino-propyl]-trimethylenimin aufzufassen (Beilstein-Redaktion).

(L., S.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure γ-Chlor-propylamin (H., M.). — $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle. F: 192° (H., M.). Schwer löslich in kaltem Wasser (G., W.). — $3C_3H_7N + 3HI + 2BiI_3$. Rote Krystalle (L., S.). — $2C_3H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—203° (G., W.), bei 203° (H., M.). — **Pikrat** $C_3H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Körner. F: 166—167° (G., W.).

N-Phenyl-trimethylenimin $C_9H_{11}N = C_3H_6N \cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2255). — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus Trimethylenbromid und Anilin (SCH., *B.* **32**, 2252, 2254). — Öl. Kp_{16}: 130—132°; Kp: 242—245°. — **Pikrat** $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

N.N-Trimethylen-harnstoff $C_4H_8ON_2 = C_3H_6N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Trimethylenimin und der äquimolekularen Menge Kaliumcyanat und Salzsäure (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2034). — Tafeln. F: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Phenyl-N'.N'-trimethylen-thioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = C_3H_6N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenimin und Phenylsenföl (H., M., *B.* **32**, 2035). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Trimethylendithiocarbamidsäure $C_4H_7NS_2 = C_3H_6N \cdot CS_2H$. *B.* Das Trimethyleniminsalz entsteht aus Trimethylenimin und Schwefelkohlenstoff in Äther (H., M., *B.* **32**, 2034). — **Trimethyleniminsalz** $C_3H_7N + C_4H_7NS_2$. Krystalle. F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

N-Benzolsulfonyl-trimethylenimin $C_9H_{11}O_2NS = C_3H_6N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Trimethylenimin mit Benzolsulfochlorid und überschüssiger Alkalilauge (H., M., *B.* **32**, 2035). — F: 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

N-p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin $C_{10}H_{13}O_2NS = C_3H_6N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **31**, 3265). — *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit p-Toluolsulfamid und 16%iger Kalilauge, neben N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-bis-trimethylendiamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N{<}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}{>}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (M., v. D.-H., *B.* **31**, 3264). — Nadeln (aus Wasser). F: 120°; leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (M., v. D.-H.). — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 150° γ-Chlor-propylamin, beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure auf 170—180° γ-Oxy-propylamin (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2031). Gibt beim Kochen mit Amylalkohol und Natrium Trimethylenimin (H., M.).

N-Nitroso-trimethylenimin $C_3H_6ON_2 = C_3H_6N \cdot NO$. *B.* Durch Kochen von Trimethylenimin mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (H., M., *B.* **32**, 2035). — Hellgelbes Öl. Kp: 196—197°. Mischbar mit Wasser.

2. ***C-Methyl-äthylenimin, Propylenimin*** $C_3H_7N = H_2C{<}{\atop NH}{>}CH \cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* **29**, 2747). — Zur Konstitution vgl. G., OHLE, *B.* **50** [1917], 815. — *B.* Neben der Verbindung $C_6H_{14}N_2$ (Bd. IV, S. 149)[1]) beim Versetzen von β-Brom-propylaminhydrobromid mit 33%iger Kalilauge und Destillieren des Reaktionsgemisches (G., v. H., *B.* **29**, 2747; vgl. HIRSCH, *B.* **23**, 968). — Leicht bewegliches, aminartig riechendes Öl. Kp_{751}: 66—67° (G., v. H.). D^{16}: 0,812 (G., v. H.). Raucht an der Luft (G., v. H.). Zersetzt sich in wäßriger oder salzsaurer Lösung (G., v. H.). — Gibt beim Abdampfen mit Salzsäure β-Chlor-isopropylamin, mit Bromwasserstoffsäure β-Brom-isopropylamin, mit Jodwasserstoffsäure β-Jod-isopropylamin (Ergw. Bd. IV, S. 370) (G., O., *B.* **50** [1917], 815; vgl. G., v. H.). Beim Eindampfen einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wäßrigen Lösung von Propylenimin bildet sich 2-Amino-propan-sulfonsäure-(1) (Ergw. Bd. IV, S. 555) (G., O., *B.* **50** [1917], 817; vgl. G., v. H.). Liefert beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in gekühlter ätherischer Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad 2-Mercapto-4-methyl-thiazolin $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot N \\ H_2C \cdot S \end{matrix}{>}C \cdot SH$ (Syst. No. 4271) (G., O., *B.* **50** [1917], 817; vgl. G., v. H.). Physiologische Wirkung: EHRLICH, bei G., v. H. — $3C_3H_7N + 3HI + 2BiI_3$. Zinnoberrote Blättchen (H.). — $2C_3H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (G., v. H.).

---

[1]) Vielleicht als N-[β-Amino-propyl]-propylenimin oder N-[β-Amino-isopropyl]-propylenimin aufzufassen (Beilstein-Redaktion).

3. Tetramethylenimin, Pyrrolidin C_4H_9N. Stellungsbezeichnung für die vom Namen „Pyrrolidin" abgeleiteten Namen: $\begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ |^4 \quad {}^3| \\ |_5 \;\; 1 \;\; {}_2| \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ |\beta' \quad \beta| \\ |\alpha' \quad \alpha| \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *V.* In den Blättern des Kentucki-Tabaks (PICTET, *Ar.* **244**, 388; P., COURT, *B.* **40**, 3773; *Bl.* [4] **1**, 1003; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **25**, 116; *C.* **1908** I, 1191). In Mohrrübenblättern (P., COURT, *B.* **40**, 3779; *Bl.* [4] **1**, 1011; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **25**, 125; *C.* **1908** I, 1191). — *B.* Beim Erwärmen von δ-Chlor-butylamin (GABRIEL, *B.* **24**, 3234; vgl. SCHLINCK, *B.* **32**, 947), δ-Brom-butylamin (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4121; BLANK, *B.* **25**, 3044) oder δ-Jod-butylamin (GABRIEL, *B.* **42**, 1254 Anm.) mit Alkalilauge. In geringer Menge beim Behandeln von Äthylendicyanid mit Natrium und Alkohol, neben Tetramethylendiamin (LADENBURG, *B.* **19**, 780). Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin (L., *B.* **20**, 442; ACKERMANN, *H.* **53**, 545). Bei 6—7-stdg. Erhitzen von Pyrrolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 240—250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **15**, 483). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Pyrrol über Nickel bei 180° bis 190° (PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 220; *G.* **36** II, 318). Beim Kochen von 1-Benzolsulfonyl-2-äthoxy-pyrrolidin (Syst. No. 3105) mit Natrium und Amylalkohol (WOHL, SCHÄFER, THIELE, *B.* **38**, 4160). In geringer Menge durch Reduktion von Pyrrolidon (Syst. No. 3179) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (SCHLINCK, *B.* **32**, 952), ferner durch Reduktion von Succinimid (Syst. No. 3201) mit Natrium in siedendem Alkohol (LADENBURG, *B.* **20**, 2215) oder in siedendem Amylalkohol (SCHLINCK, *B.* **32**, 951). — Intensiv wie Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 86,5—88° (PETERSEN, *B.* **21**, 291), 87,5—88,5° (G., *B.* **24**, 3234). D^0: 0,879; D^{10}: 0,871 (PE.); $D^{22,5}$: 0,8520 (G., *B.* **24**, 3234). Raucht an der Luft und ist mit Wasser mischbar; reagiert stark alkalisch (G., *B.* **24**, 3234). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *C.* **1901** II, 316; *A.* **322**, 128 Anm.; TUNNICLIFFE, ROSENHEIM, *C.* **1902** II, 390. — $C_4H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 206° (Zers.) (L., *B.* **19**, 782). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_4H_9N + 2HI + CdI_2$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 200—202° (PE.), 217—219° (G., *B.* **24**, 3235). — $3C_4H_9N + 3HI + 2BiI_3$. Rote Prismen (L., *B.* **20**, 443). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 190° und schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung (L., *B.* **20**, 2216; G., *B.* **24**, 3234). Ziemlich leicht löslich in Wasser (L., *B.* **20**, 443). — Pikrat $C_4H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Bernsteingelbe Säulen. F: 111—112° (G., *B.* **24**, 3234).

N-Methyl-pyrrolidin $C_5H_{11}N = C_4H_8N\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Methylbutylamin mit stark gekühlter Natriumhypobromit-Lösung und erwärmt das erhaltene (nicht näher beschriebene) N-Brom-methylbutylamin mit konz. Schwefelsäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 135° (LÖFFLER, FREYTAG, *B.* **42**, 3429). Bei der trocknen Destillation von N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-tetramethylen-bis-ammoniumchlorid (Bd. IV, S. 265) (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3872). Beim Erhitzen von 1-Methyl-Δ^3-pyrrolin (Syst. No. 3047) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 240—250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **15**, 493). Bei der Destillation von wasserfreier Hygrinsäure (Syst. No. 3244) (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **28**, 582). In geringer Menge beim Behandeln von Nicotin (Syst. No. 3470) mit Silberoxyd in Wasser auf dem Wasserbad, neben Nicotyrin und anderen Produkten (PICTET, *B.* **38**, 1951). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem Geruch nach Piperidin. Kp: 78,5—79° (Lö., F.), 81—83° (korr.) (LIE., CY.). D_4^{15}: 0,7822 (Lö., F.). Mit Wasser mischbar (LIE., CY.). — Physiologische Wirkung: Lö., F.; TUNNICLIFFE, ROSENHEIM, *C.* **1902** II, 390. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Wasser) (Lö., F.). — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 218° (LIE., CY.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 213—214° (Lö., F.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.) (Lö., F.), 233° (LIE., CY.). — Pikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Alkohol-Aceton). F: 218° (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **30**, 1791; PICT.), 221° (Lö., F.). Sehr schwer löslich in Alkohol (Lö., F.).

N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = C_4H_8N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Pyrrolidin oder N-Methyl-pyrrolidin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Jodids mit Silberoxyd in Wasser (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **15**, 485, 498). — Feste Masse. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (C., M., *G.* **15**, 498). — Zerfällt bei der Destillation in N-Methyl-pyrrolidin und Methanol (C., M., *G.* **15**, 498). Das Jodid gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd Dimethyl-allylomethyl-amin (Bd. IV, S. 220) (C., M., *G.* **15**, 499; *B.* **18**, 2080). — Jodid $C_6H_{14}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300° (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3873). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und in konz. Kalilauge (C., M., *G.* **15**, 486). — $C_6H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen. F: 286° (Zers.); sehr leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W., H.).

N-Methyl-N-äthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_4H_8N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-pyrrolidin und Äthyljodid (LÖFFLER, FREYTAG, *B.* **42**, 3431). — Jodid. Zerfließlich. — $C_7H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 268°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_7H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 240—241°.

N-[γ-Brom-propyl]-pyrrolidin $C_7H_{14}NBr = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-pyrrolidin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (SCHLINCK, *B.* **32**, 957). — $C_7H_{14}NBr + HBr$. Zerfließliche Krystallmasse. Bei der Einw. von Alkali bildet sich ein rotes Öl, das beim Erhitzen in eine amorphe Substanz (leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol) übergeht. — Pikrat $C_7H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 123°.

N-[ε-Chlor-n-amyl]-pyrrolidin $C_9H_{18}NCl = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-pyrrolidin mit Salzsäure im Rohr auf 150° (ALBERT, *B.* **42**, 553). — Beim Eindampfen der äther. Lösung der freien Base entsteht N.N-Tetramethylen-piperidiniumchlorid (S. 29). — Hydrochlorid. Hygroskopische, blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). — Pikrat $C_9H_{18}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 125—126°.

N-Benzyl-pyrrolidin $C_{11}H_{15}N = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzen von Pyrrolidin mit Benzylchlorid und Zerlegung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (SCHLINCK, *B.* **32**, 952). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 237°. Löslich in Alkohol und Äther. Zieht an der Luft Wasser und Kohlendioxyd an. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Zerfließliche Tafeln (aus Salzsäure). — $C_{11}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Prismen. F: 120° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 156° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. F: 128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[2-Nitro-benzyl]-pyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrolidin mit o-Nitro-benzylchlorid in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHLINCK, *B.* **32**, 955). — Gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Zersetzt sich beim Destillieren. Reagiert schwach alkalisch. — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen und Tafeln. F: ca. 160° (Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln und Prismen. F: 152,5° (unter Dunkelfärbung). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

N-[4-Nitro-benzyl]-pyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrolidin mit p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHLINCK, *B.* **32**, 954). — Hellgelbes Öl von aromatischem Geruch. Nicht unzersetzt destillierbar. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und verd. Säuren. — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 155° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{11}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: ca. 160° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln oder Prismen. F: 151—153°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

N-Methyl-N-benzyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_4H_8N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus N-Benzyl-pyrrolidin und Methyljodid (SCHLINCK, *B.* **32**, 953). —Jodid. Gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Säuren. — $C_{12}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 90,5°. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{12}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 183—184° (Zers.). — Pikrat $C_{12}H_{18}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen (aus Wasser). F: 119° (unter Dunkelfärbung). Verpufft bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-pyrrolidin $C_{13}H_{19}ON = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Pyrrolidin mit [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther (SCHLINCK, *B.* **32**, 956). — Öl von widerwärtigem Geruch. Kp: 288,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und in verd. Säuren. — $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln und Blättchen. F: 160—161° (Zers.).

N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-pyrrolidin $C_{15}H_{23}ON = C_4H_8N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Pyrrolidin mit [ε-Chlor-n-amyl]-phenyl-äther (ALBERT, *B.* **42**, 552). — Öl. Kp_{760}: 317—318°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° N-[ε-Chlor-n-amyl]-pyrrolidin. — $C_{15}H_{23}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 139°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{23}ON + HI$. Nadeln (aus verd. Jodwasserstoffsäure). F: 109°. Bräunt sich an der Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{15}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$. Dunkelorangefarbene Krystalle. F: 109°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 99—100°. Schwer löslich in Wasser.

N-Benzoyl-pyrrolidin $C_{11}H_{13}ON = C_4H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Pyrrolidin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4122). — Viscose

Flüssigkeit. Kp_{12}: 190—191°. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid, wenig Benzonitril und wenig 1.4-Dichlor-butan; beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid erhält man Benzonitril und 1.4-Dichlor-butan. Beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum bilden sich 1.4-Dibrom-butan und Benzonitril.

N-Methyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = C_4H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrrolidin und Methylsenföl in Benzol oder Äther (Schlinck, *B.* **32**, 955). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Äther). F: 117°.

N-Äthyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = C_4H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog N-Methyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff (Schlinck, *B.* **32**, 955). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 91°.

N-Allyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff $C_8H_{14}N_2S = C_4H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog N-Methyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff (Schlinck, *B.* **32**, 956). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 70°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

N-Phenyl-N'.N'-tetramethylen-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = C_4H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrolidin und Phenylsenföl (Schlinck, *B.* **32**, 955). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 148,5°. Löslich in Äther.

N-Nitroso-pyrrolidin $C_4H_8ON_2 = C_4H_8N\cdot NO$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Pyrrolidin mit überschüssigem Kaliumnitrit in schwach salzsaurer Lösung (Petersen, *B.* **21**, 292). — Gelbes Öl. Kp: 214° (Zers.).

3.4-Dibrom-pyrrolidin $C_4H_7NBr_2 = \begin{matrix} BrHC\text{---}CHBr \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrolin und Brom in verd. Salzsäure (Ciamician, Magnaghi, *G.* **15**, 482). — $2C_4H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

4. Stammkerne $C_5H_{11}N$.

1. ***Pentamethylenimin, Piperidin*** $C_5H_{11}N$. Stellungsbezeichnung für die vom Namen „Piperidin" abgeleiteten Namen[1]):

$$\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ |5 \quad 4 \quad 3| \\ |6 \quad 1 \quad 2| \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ |\beta' \quad \gamma \quad \beta| \\ |\alpha' \quad\quad \alpha| \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}.$$

Vorkommen.

Piperidin findet sich in Form von Piperin (S. 79) in den Früchten von Piper nigrum, P. longum und P. officinarum (Pfeffer). Freies Piperidin findet sich in geringer Menge in den als langer Pfeffer bezeichneten unreifen Früchten von Piper officinarum und Piper longum (Wangerin, *Pharmazeutische Ztg.* **48**, 453).

Bildung und Darstellung.

Aus Piperin beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. Babo, Keller, *J. pr.* [1] **72**, 55; *J.* **1857**, 413; Wertheim, *A.* **127**, 75; Fittig, Mielck, *A.* **152**, 27) oder bei der Destillation mit Kalikalk (Cahours, *C. r.* **34**, 481, 697; *A. ch.* [3] **38**, 77; vgl. We., *A.* **70**, 62; Anderson, *A.* **75**, 82; *C. r.* **31**, 137; *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1850**, 47; *C. r.* **34**, 564; *A.* **84**, 345). Beim Erhitzen von ε-Chlor-n-amylamin mit Wasser (Gabriel, *B.* **25**, 421) oder beim Erwärmen von ε-Brom- oder ε-Jod-n-amylamin mit verd. Alkalilaugen (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 173, 175). Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin (A. Ladenburg, *B.* **18**, 3101; *A.* **247**, 54; vgl. a. A. L., *B.* **18**, 2957; **19**, 780; *A.* **247**, 53). Bei der Reduktion von Pyridin mit Zinn und Salzsäure (Koenigs, *B.* **14**, 1856) oder mit Natrium und siedendem Alkohol (A. L., *B.* **17**, 156; *A.* **247**, 51; A. L., Roth, *B.* **17**, 513). Bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin in verd. Schwefelsäure (auf 1 Äquivalent Pyridin mindestens 4 Äquivalente Schwefelsäure) an Blei- oder Quecksilberkathoden (Ahrens, *Z. El. Ch.* **2**, 577; Merck, D. R. P. 90308, 104664; *Frdl.* **4**, 1239; **5**, 797; *C.* **1897** I, 728; **1899** II, 982; vgl. Pinkussohn, *Z. anorg. Ch.* **14**, 395; Tafel, *Ph. Ch.* **34**, 220). Zur Reinigung des aus Pyridin gewonnenen Piperidins behandelt man das Rohprodukt mit Natriumnitrit + Schwefelsäure, reinigt die erhaltene Nitrosoverbindung durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung und gewinnt

[1]) Für die Benennung der vom Piperidin sich ableitenden Radikale empfehlen sich folgende Ausdrücke: $C_5H_{10}N$—: Piperidino; $-C_5H_9NH$: α-, β- und γ-Piperidyl bezw. Piperidyl-(2), -(3) und -(4) (vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der Organischen Chemie, Bd. II, Teil III [Berlin-Leipzig 1920], S. 822).

durch Spaltung mit trocknem Chlorwasserstoff in siedendem Toluol das Piperidin als salzsaures Salz zurück (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 279, 281). Bei der Reduktion von 2-Chlor-pyridin mit Natrium und Alkohol (O. FISCHER, *B.* **32**, 1299). Beim Eintragen von Natrium in die Lösung von α-Piperidon (Syst. No. 3179) in siedendem Amylalkohol (WALLACH, *A.* **324**, 286). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Picolinsäure (Syst. No. 3249) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250—270° (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] **34**, 242).

Physikalische Eigenschaften.

Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —17° (ALTSCHUL, v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 24), bei —13° (MASCARELLI, COSTANTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 111; *G.* **40** I, 42). — Kp_{760}: 106,0° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 656), 105,8—106,3° (PERKIN, *Soc.* **55**, 699); Kp_{757}: 106,2° (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 285). $Kp_{170,3}$: 52,6°; $Kp_{68,5}$: 36,7°; $Kp_{20,4}$: 17,7°; $K_{19,1}$: 17,2° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 91). Kritischer Druck: 45,85—45,95 Atm. (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315). D_4^0: 0,8810 (A. LADENBURG, ROTH, *B.* **17**, 514), 0,8795 (PERKIN, *Soc.* **55**, 699)[1]); $D_4^{18,7}$: 0,8628; D_4^{20}: 0,8615 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); $D_4^{20,6}$: 0,8603 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3071); D_4^4: 0,8758; D_{10}^{10}: 0,8704; D_{15}^{15}: 0,8664; D_{20}^{20}: 0,8626; D_{25}^{25}: 0,8591 (PERKIN, *Soc.* **55**, 699); D_4^{106}: 0,7801 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 566). Viscosität (in g/cm sec) bei 19,6°: 0,0155 (GU., MAL., *C.* **1902** I, 1315), bei 20°: 0,0149 (TSAKALOTOS, *C. r.* **148**, 1326; *Ph. Ch.* **68**, 38). Oberflächenspannung (in dyn/cm) bei 16,5°: 29,89; bei 46,4°: 26,43; bei 78,4°: 22,75 (RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 466; *Soc.* **63**, 1101). — Spezifische Wärme zwischen —6° und +11°: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 408; zwischen 16° und 98°: 0,499 cal/g (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1794); zwischen 19,5° und 97,5°: 0,523 cal/g (LUGININ, *C. r.* **128**, 367; *C.* **1900** I, 451). Verdampfungswärme bei 105,8°: 88,9 cal/g (LUGININ, *C. r.* **128**, 367; *C.* **1900** I, 451; vgl. DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1794). Ebullioskopische Konstante: 2,84 (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (WERNER, *Z. anorg. Ch.* **15**, 16). Verbrennungswärme von flüssigem Piperidin bei konstantem Volumen: 825,2 kcal/Mol (D., *C. r.* **126**, 1794). Verbrennungswärme von dampfförmigem Piperidin bei konstantem Druck 833,8 kcal/Mol (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348), 834,4 kcal/Mol (D., *C. r.* **126**, 1794). — $n_\alpha^{18,7}$: 1,4510; $n_D^{18,7}$: 1,4535; $n_\gamma^{18,7}$: 1,4651 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 217); $n_\alpha^{20,6}$: 1,4502; $n_\beta^{20,6}$: 1,4591 (EI., *B.* **25**, 3071); $n_D^{20,7}$: 1,4530 (GU., MAL., *C.* **1902** I, 1315); $n_\alpha^{22,8}$: 1,4498; $n_D^{22,8}$: 1,4523; $n_\gamma^{22,8}$: 1,4641 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278). Dielektr.-Konst. (λ = 70 cm) bei 22°: 4,33 (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816) (λ = 84 cm) bei 20°: 5,8 (SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 4). Magnetisches Drehungsvermögen von Piperidin und salzsaurem Piperidin: PE., *Soc.* **55**, 700, 716, 733, 743; GLADSTONE, PE., *Soc.* **55**, 751.

Über Piperidin als Lösungsmittel für anorganische Salze, besonders Silberhalogenide vgl. WERNER, *Z. anorg. Ch.* **15**, 6, 8, 9. Piperidin ist mit Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 250° in jedem Verhältnis mischbar (FLASCHNER, *Ph. Ch.* **62**, 493). Kritische Lösungstemperatur im System Piperidin-Wasser-Kaliumchlorid: FL., *Ph. Ch.* **62**, 494; *Soc.* **95**, 676. Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALDT, *Ph. Ch.* **30**, 287. Wärmetönung beim Lösen von Piperidin in Wasser: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 409; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 375. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 664; BRUNI, *G.* **28** I, 259; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 543; in Cyclohexan: MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 928; MA., COSTANTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 106; *G.* **40** I, 33; in Anilin und in Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 42, 62; in 100%iger Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 142; *G.* **39** I, 573. — Dichten wäßr. Piperidin-Lösungen: PERKIN, *Soc.* **55**, 700. Viscosität von Gemischen mit Wasser: TSAKALOTOS, *C. r.* **148**, 1326; *Ph. Ch.* **68**, 38. Oberflächenspannung im Gemisch mit Wasser: TRAUBE, *B.* **42**, 2186; von Gemischen mit Toluol: RAMSAY, ASTON, *Ph. Ch.* **15**, 92. Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 118, 133. — Absorption der absolut-alkoholischen Lösung von freiem und salzsaurem Piperidin im Ultraviolett: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3448. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,58 \times 10^{-3}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 306; vgl. VELEY, *Soc.* **93**, 2138; MOORE, *Soc.* **91**, 1379). Über den Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskonstante vgl. HANTZSCH, SEBALDT, *Ph. Ch.* **30**, 297. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: STEELE, MCINTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 158. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure oder Schwefelsäure: Co., *A. ch.* [6] **19**, 410; BE., *A. ch.* [6] **21**, 376.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Wärme und Elektrizität. Piperidin liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr hauptsächlich Pyrrol (Syst. No. 3048) (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 739). Zerfällt über Nickel bei 250° glatt in Wasserstoff und Pyridin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 786). Leitet man Piperidindampf mit Wasserstoff bei 180—250° über Nickel, so erhält man Pyridin und pyrrolartige Verbindungen; beim Erhitzen von Piperidin und Wasserstoff mit Nickel

[1]) Extrapoliert (Beilstein-Redaktion).

im Rohr auf 270—280° erhält man Ammoniak, Pyridin, die Verbindung $C_{10}H_{21}N$ (S. 15) und die Verbindung $C_{14}H_{28}N_2$ (S. 15) (PADOA, *R. A. L.* [5] **16** I, 819; *G.* **38** I, 229). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 781.

Oxydation. Erwärmt man Piperidin in wäßr. Lösung mit Silberoxyd, so findet Spiegelbildung statt; die Lösung enthält (neben viel unverändertem Piperidin) wenig Pyridin und beträchtliche Mengen einer nicht näher untersuchten Säure (KOENIGS, *B.* **12**, 2341; vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *J. Soc. chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Piperidin wird durch Kaliumpermanganat-Lösung schon in der Kälte leicht oxydiert, ohne eine Spur Pyridin zu liefern (KOENIGS, *B.* **12**, 2341; **14**, 1856; vgl. GINZBERG, *B.* **36**, 2705). Beim Kochen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung gibt Piperidin seinen gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak ab (WANKLYN, CHAPMAN, *Soc.* **21**, 164). In schwefelsaurer Lösung ist reines Piperidin bei Zimmertemperatur völlig beständig gegen Kaliumpermanganat (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 280). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung bei 85°: V., *A.* **345**, 257, 259; V., BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 271. Salpetersäure oder Chromschwefelsäure wirken erst bei hoher Konzentration ein (KOE., *B.* **12**, 2341). Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bildet sich zunächst Piperidin-N-oxyd (S. 80) (WOLFFENSTEIN, *B.* **25**, 2780; **26**, 2991; vgl. WERNICK, WO., *B.* **31**, 1561; HAASE, WO., *B.* **37**, 3229). Bei weiterer Einw. erhält man eine Verbindung C_5H_9ON(?) vom Schmelzpunkt 129° (S. 15), Glutarsäure, Glutarimid (Syst. No. 3201), Buttersäure, Ameisensäure und Ammoniak (WO., *B.* **25**, 2777; **26**, 2991). Beim Erhitzen von Piperidin mit Nitrobenzol auf 250—260° (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 1921) oder mit Silberacetat und Essigsäure auf 180° (TAFEL, *B.* **25**, 1621) entsteht Pyridin.

Reduktion. Bei längerem Erhitzen von Piperidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 300° entsteht n-Pentan (SPINDLER, Ж. **23**, 40; *B.* **24** Ref., 561).

Einwirkung weiterer anorganischer Reagenzien. Chlor wirkt auf reines, trocknes Piperidin explosionsartig unter Feuererscheinung ein (BALLY, *B.* **21**, 1774). Beim Vermischen von Piperidin mit Alkalihypochlorit-Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1795) oder beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung (BAL.; LE., GE.) entsteht N-Chlor-piperidin (S. 81). Versetzt man eine konz. Lösung von salzsaurem Piperidin mit Brom, so scheidet sich in der Kälte ein krystallisiertes Additionsprodukt aus, das an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder in salzsaures Piperidin und Brom zerfällt (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 985). Beim Erhitzen von trocknem, salzsaurem Piperidin mit 5 Mol Brom auf 180° erhält man 3.5-Dibrom-pyridin (Syst. No. 3051) (SCHOTTEN, *B.* **15**, 427). Beim Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom im Rohr erhält man 3.5-Dibrom-4-oxypyridin (Syst. No. 3111), Bromoform und andere Verbindungen (HOFM., *B.* **12**, 985; vgl. HAITINGER, LIEBEN, *M.* **6**, 312). Piperidin gibt mit Natriumhypobromit (D., *Bl.* [3] **19**, 615; *C. r.* **126**, 1795) oder Calciumhypobromit (LE., SCHWADERER, *B.* **22**, 1327) N-Brom-piperidin (S. 82). A. W. HOFMANN (*B.* **16**, 559, 560) erhielt bei der Einw. von Brom in alkal. Lösung auf Piperidin neben N-Brom-piperidin eine nicht näher beschriebene Verbindung $C_5H_7ONBr_2$ (vgl. E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398** [1913], 117) und andere brom- und sauerstoffhaltige Produkte. Wird beim Erhitzen mit Jod in Alkohol größtenteils verharzt (SCHMIDT, *Ar.* **237**, 562). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Piperidin entsteht N-Nitroso-piperidin (S. 83) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 83; WERTHEIM, *A.* **127**, 77). Diese Verbindung entsteht auch beim Aufkochen von Piperidin in salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit (SCHO.), beim Eintragen von Natriumnitrit-Lösung in schwefelsaure Piperidin-Lösung unter Kühlung (KNORR, *A.* **221**, 298; V., WAL., *A.* **345**, 281), bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Piperidin in der Kälte (SSOLONINA, Ж. **30**, 450, 452; *C.* **1898** II, 888) oder (neben N-Nitro-piperidin) bei gelindem Erwärmen von Piperidinnitrat mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, KIRPAL, *B.* **28**, 536). Bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf Piperidin in Äther erhält man Piperidin-N-sulfonsäure (S. 83) (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2762). Piperidin liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 300° Pyridin und Pyridin-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 3379) (KOE., *B.* **12**, 2342; HOFF., KOE., *B.* **16**, 735; vgl. SELL, *Soc.* **93**, 1997); daneben entsteht wahrscheinlich wenig Pyridin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 3378) (KOE., GEIGY, *B.* **17**, 1838). Beim Erhitzen von Piperidin mit Aminosulfonsäure auf 180° entsteht Piperidin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) (PAAL, HU., *B.* **34**, 2759). Liefert beim Behandeln mit „Schwefeldichlorid" in äther. Lösung N.N'-Thio-di-piperidin (S. 81) (MICHAELIS, SCHRAMM, *B.* **28**, 1013), beim Behandeln mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 in äther. Lösung N.N'-Dithio-di-piperidin (S. 81) (MICH., LUXEMBOURG, *B.* **28**, 166). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Piperidin in Petroläther erhält man Schwefligsäure-dipiperidid (S. 83) (MICH., *B.* **28**, 1014). Mit Sulfurylchlorid in Äther entsteht Schwefelsäure-dipiperidid (S. 83) (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2012). Beim Erwärmen von 1 Mol Schwefelstickstoff N_4S_4 mit 8 Mol wasserfreiem Piperidin bildet sich N.N'-Thio-di-piperidin (SCHENCK, *A.* **290**, 178). Einw. von Phosphorwasserstoff auf Piperidin: SCHENCK, *B.* **36**, 993, 4204. Beim Eintragen von 2 Mol Piperidin in 1 Mol Phosphortrichlorid erhält man Phosphorigsäure-dichlorid-piperidid (S. 86) (MICH.,

LU., *B.* **29**, 711; MICH., SCHALHORN, *A.* **326**, 153, 157). Beim Vermischen der äther. Lösungen von 6 Mol Piperidin und 1 Mol Phosphortrichlorid entsteht Phosphorigsäure-tripiperidid (S. 86) (MICH., LU., *B.* **28**, 2207). Beim Kochen von 1 Mol salzsaurem Piperidin mit 3 Mol Phosphoroxychlorid erhält man Phosphorsäure-dichlorid-piperidid (S. 87) (MICH., KAHNEMANN, *A.* **326**, 186). Bei der Einw. von 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 6 Mol Piperidin bildet sich Phosphorsäure-tripiperidid (S. 88) (MICH., WERNER, *B.* **28**, 1017). Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol Piperidin in Benzol oder Äther in 1 Mol Phosphorsulfochlorid oder beim Kochen von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Phosphorsulfochlorid entsteht Thiophosphorsäure-dichlorid-piperidid (S. 88) (MICH., STEINKOPF, *A.* **326**, 209, 214). Bei der Einw. von 1 Mol Phosphorsulfochlorid auf 6 Mol Piperidin bildet sich Thiophosphorsäure-tripiperidid (S. 89) (MICH., ST., *A.* **326**, 218). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Piperidin und nitrohydroxylaminsaurem Natrium in Wasser erhält man N.N'-Azopiperidin (S. 91), N-Amino-piperidin (S. 89), N.N'-Dipiperidino-hydrazin (S. 91) und eine Verbindung $C_{10}H_{18}N_4$ (S. 15) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 168; *G.* **33** II, 244; ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 273). Wird von konz. Salzsäure auch bei tagelangem Erhitzen auf 300° nicht angegriffen (HOFM., *B.* **12**, 985).

Einwirkung organischer Verbindungen. Bei der Einw. von Methyljodid auf Piperidin erhält man jodwasserstoffsaures N-Methyl-piperidin und N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 660; vgl. CAHOURS, *C. r.* **34**, 483; *A. ch.* [3] **38**, 91). Beim Erwärmen von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Allylbromid in Benzol-Lösung auf dem Wasserbade erhält man N-Allyl-piperidin (S. 21) (MENSCHUTKIN, Ж. **31**, 43; *C.* **1899** I, 1066; vgl. WEDEKIND, *B.* **35**, 182 Anm.). Geschwindigkeit der Umsetzung von Piperidin mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: ME., Ж. **34**, 415; *C.* **1902** II, 86. Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Alkylierung vgl. PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1541. Einw. von Chloroform auf Piperidin beim Kochen: BUSZ, KEKULÉ, *B.* **20**, 3247. Beim Erwärmen von Piperidin mit Chloroform und Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad erhält man N-Formyl-piperidin (S. 45) (AHRENS, *B.* **27**, 2090). Beim Kochen von 1.1.1-Trichlor-äthan mit überschüssigem Piperidin entsteht Orthoessigsäuretripiperidid (S. 46) (BU., KE., *B.* **20**, 3247). Liefert mit 1.5-Dibrom-pentan in Chloroform Bis-pentamethylen-ammoniumbromid (S. 29) (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4351). Beim Kochen mit dimerem Trimethyläthylennitrosochlorid (Bd. I, S. 140) und Alkohol entsteht Trimethyläthylennitrolpiperidin (S. 39) (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **65**, 325). Liefert mit Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127) in Alkohol Terpinennitrolpiperidin (S. 41) (WALLACH, *A.* **241**, 320). Beim Erhitzen mit Brombenzol auf 250—260° entsteht N-Phenyl-piperidin (S. 22) (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2279). Über die Einw. von Nitrobenzol s. S. 8, Zeile 20 v. o. Reagiert leicht mit o- und p-Halogen-nitrobenzolen unter Bildung von N-[2-Nitro-phenyl]- bezw. N-[4-Nitro-phenyl]-piperidin (LE., GE., *B.* **21**, 2281; LE., JUST, *B.* **24**, 2101). Gibt beim Behandeln mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Äther, Alkohol oder alkoh. Kalilauge N-Pikryl-piperidin (S. 22) (TURPIN, *Soc.* **59**, 716; SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3688; WED., *B.* **33**, 430).

Beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methylalkohol im Rohr auf 200° entstehen neben Dimethyläther salzsaures N-Methyl-piperidin und N.N-Dimethyl-piperidiniumchlorid (LADENBURG, *B.* **16**, 2057). Beim Überleiten eines Gemisches von Piperidin mit Alkoholdampf über Zinkstaub bei 270—280° entstehen N-Äthyl-piperidin (S. 17), drei isomere Diäthylpiperidine (Schmelzpunkt der entsprechenden Pikrate: 75—76° bezw. 89—90° bezw. 105—107°) und andere Produkte (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2570). Beim Erhitzen mit β-Chloräthylalkohol auf 100° entsteht β-Piperidino-äthylalkohol (S. 25) (LA., *B.* **14**, 1877); analoge Reaktionen: GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2388; MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861; *Frdl.* **8**, 1050; v. BRAUN, *B.* **42**, 2040. Verbindet sich mit Bis-trimethyläthylennitrosat (Bd. I, S. 391) zu Trimethyläthylennitrolpiperidin (S. 39) (WALLACH, *A.* **241**, 303; **248**, 172). Beim Erhitzen mit Phenol entsteht auch in Gegenwart wasserentziehender Mittel nur wenig N-Phenyl-piperidin (S. 22) (ABEL, *B.* **28**, 3106). Bei der Einw. von Diphenylcarbonat auf Piperidin erhält man Piperidin-N-carbonsäure-phenylester (S. 52) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1107; *Bl.* [3] **19**, 80; C., *Bl.* [3] **25**, 634). Die Einw. von Alkylarylcarbonaten führt stets zu Piperidin-N-carbonsäure-alkylestern; so liefert Äthylphenylcarbonat Piperidin-N-carbonsäure-äthylester (S. 51) (C., *Bl.* [3] **25**, 632, 634). Liefert beim Erhitzen mit α-Naphthol auf 250—260° N-α-Naphthyl-piperidin (AB.), mit β-Naphthol N-β-Naphthyl-piperidin (ROTH, *B.* **29**, 1175). Bei längerem Aufbewahren von Piperidin mit Hydrochinon in Alkohol entsteht 2.5-Dipiperidino-p-chinon (S. 75) (LACHOWICZ, *M.* **9**, 508; vgl. ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 141).

Bei der Einw. von Piperidin auf Formaldehyd bildet sich zunächst N-Oxymethyl-piperidin (S. 35), dann N.N'-Methylen-di-piperidin (S. 36) (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158; KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2586 Anm. 1; KÖHLER, *Ar.* **240**, 232; vgl. EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 126). Beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 120—160° erhält man N-Methyl-piperidin (S. 16) (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881). Läßt man Piperidin und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung auf Phenol einwirken, so erhält man N-[4-Oxy-benzyl]-piperidin; analoge

Reaktionen mit anderen Phenolen: BAYER & Co., D. R. P. 89979, 90907, 90908, 92309; *Frdl.* **4**, 98, 101, 102, 103; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 278; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 280, 285, 290; HI., *H.* **43**, 271. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 578) mit Piperidin entsteht N.N'-Methylen-di-piperidin (S. 36) (KRAUT, *A.* **258**, 109). Beim Behandeln mit Äthyl-vinyl-keton in Äther bildet sich β-Piperidino-diäthylketon (S. 39) (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 217; *Bl.* [4] **3**, 545). Beim Vermischen mit Benzaldehyd entsteht N.N'-Benzal-di-piperidin (S. 37) (LAUN, *B.* **17**, 678; EHR., *J. pr.* [2] **36**, 130). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Ameisensäure auf 180° N-Benzylpiperidin (S. 23) (WALLACH, *A.* **343**, 74). Bei der Einw. von ω-Brom-ω-benzal-acetophenon in alkoh. Lösung entstehen α oder β-Piperidino-chalkon (S. 43) und α.α- oder α.β-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon (S. 75) (WATSON, *Soc.* **85**, 1322). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Chinon mit überschüssigem Piperidin erhält man 2.5-Dipiperidino-p-chinon (S. 75) und Hydrochinon (LACHOWICZ, *M.* **9**, 506). Reagiert mit 1-Nitro-anthrachinon unter Bildung von 1-Piperidino-anthrachinon (S. 44) (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 376; *C.* **1902** II, 1372). Mit 1.5-Dinitro-anthrachinon entsteht zuerst 5-Nitro-1-piperidino-anthrachinon, dann 1.5-Dipiperidino-anthrachinon (S. 76) (B. & Co., D. R. P. 136777; vgl. B. & Co., D. R. P. 126542; *Frdl.* **6**, 300; *C.* **1901** II, 1373; KAUFLER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 69; *C.* **1903** I, 721). Salicylaldehyd verbindet sich mit 2 Mol Piperidin zu N.N'-Salicylal-dipiperidin (S. 42) (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4498).

Liefert beim Kochen mit Ameisensäure (AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45 Anm. 2) oder beim Erhitzen mit Ameisensäureäthylester auf 150° (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2518) N-Formyl-piperidin. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Piperidin und Formamid auf dem Wasserbad (LACHOWICZ, *M.* **9**, 699). Bei der Einw. von Piperidin auf Salicylaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Kaliumcyanid erhält man α-Piperidino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril (S. 65) (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). Reaktion mit Silberacetat und verd. Essigsäure s. S. 8, Zeile 21. Bei der Einw. von Essigester bei 200° (AU., WO., *B.* **32**, 2519), von Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 588) oder von Acetylchlorid (SCHOTTEN, *B.* **15**, 426; VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 273) auf Piperidin bildet sich N-Acetyl-piperidin. Liefert bei der Umsetzung mit α-Bromfettsäure-estern die entsprechenden α-Piperidino-fettsäureester (BISCHOFF, *B.* **31**, 2839). Beim Erwärmen von 2 Mol Piperidin mit 2 Mol Formaldehyd und 1 Mol Diäthylmalonamid in wäßr. Lösung erhält man N.N'-Bis-piperidinomethyl-diäthylmalonsäure-diamid (S. 36) und sehr wenig N-Piperidinomethyl-diäthylmalonsäurediamid (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A.* **343**, 275). Beim Erwärmen von Piperidin mit der äquimolekularen Menge Fumarsäure-diäthylester auf 100° erhält man Piperidino-bernsteinsäure-diäthylester (S. 65) (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 724). Benzalmalonester lagert Piperidin unter Bildung von β-Piperidino-benzylmalonsäure-diäthylester (S. 66) an (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 814). Beim Erhitzen mit Aconitsäuretriäthylester auf 100° entsteht β-Piperidino-tricarballylsäure-triäthylester (S. 66) (R., B., *Soc.* **73**, 725). Beim Behandeln mit Phenylpropiolsäureäthylester entsteht β-Piperidino-zimtsäure-äthylester (S. 64) (R., B., *Soc.* **73**, 726; MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 597; *Bl.* [3] **35**, 1192). Liefert mit Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester in Äther α-Piperidino-äthylen-α.β-dicarbonsäure-diäthylester (S. 66) (R., CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). Gibt mit ½ Mol Benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 316) in äther. Lösung Benzoesäure-piperidid-oxim (S. 47) (LEY, KRAFFT, *B.* **40**, 704). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetyl-urethan (Bd. III, S. 26) in Alkohol auf 150—155° entsteht als Hauptprodukt N-Acetyl-piperidin neben Piperidin-N-carbonsäure-amid und dessen Acetylderivat (S. 54) (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 366). 1 Mol Piperidinsulfat liefert beim Kochen mit 1 Mol Kaliumcyanat in Wasser Piperidin-N-carbonsäure-amid (S. 54) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 84). Liefert mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) in Äther (WALLACH, *B.* **32**, 1873) oder in Essigester bei 5° (MCKEE, *Am.* **36**, 213) N-Cyan-piperidin (S. 56). Läßt man Bromcyan ohne Lösungsmittel auf Piperidin einwirken, so erhält man N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-guanidin (S. 56) (v. BRAUN, *B.* **42**, 2039). Beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Piperidin im Rohr auf 170° erhält man Piperidin-N-carbonsäure-amid (S. 54) (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 22). Beim Kochen von Piperidin mit Harnstoff und Formaldehyd in wäßr. Lösung bildet sich N.N'-Bis-piperidinomethyl-harnstoff (S. 36) (EINH., SP., *A.* **361**, 139). Beim Aufbewahren von Piperidin mit Dicyandiamid und Kupfersulfat in Gegenwart von Wasser entsteht das Kupfersalz des N.N-Pentamethylen-N'-guanyl-guanidins (S. 56) (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **24**, 903). Beim Vermischen von Piperidin mit Schwefelkohlenstoff erhält man piperidin-N-dithiocarbonsaures Piperidin (S. 58) (CAH., *A. ch.* [3] **38**, 88). Piperidin gibt beim Erhitzen mit Glykolsäurenitril Piperidinoacetonitril (S. 60) (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193; HENRY, DE WAEL, *C.* **1904** II, 1378; *R.* **24**, 174). Beim Kochen von wasserfreiem Piperidin mit Salicylsäureäthylester entsteht N-Salicoyl-piperidin (S. 64); die analoge Umsetzung mit 4-Oxy-benzoesäure-äthylester gelingt selbst beim Erhitzen im Rohr auf 150° nicht; bei vorsichtigem Versetzen von 4-oxy-benzoesaurem Piperidin mit Phosphortrichlorid erhält man N-[4-Oxy-benzoyl]-piperidin (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2252,

2253). Liefert mit Mandelsäure-nitril α-Piperidino-phenylessigsäure-nitril (S. 64) (HENRY, zitiert bei KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086 Anm. 2). Beim Erhitzen mit [l-Äpfelsäure]-diäthylester auf 130° entsteht [l-Äpfelsäure]-dipiperidid (S. 65) (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1867). Beim Erhitzen mit Diäthyl-d-tartrat auf 140—150° erhält man [d-Weinsäure]-dipiperidid (S. 66) (FR., ORMEROD, *Soc.* **83**, 1348). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Piperidin und Acetessigester erhält man β-Piperidino-crotonsäure-äthylester (S. 63) (KN., *B.* **31**, 747 Anm. 2). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetessigester auf 200° bildet sich N-Acetyl-piperidin (AHRENS, *B.* **27**, 2088). Beim Behandeln mit α.α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure-methylester entsteht γ-Piperidino-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (S. 67) (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 139). Beim Vermischen mit der äquimolekularen Menge Phthalaldehydsäure erhält man 3-Piperidino-phthalid (S. 78) (GLOGAUER, *B.* **29**, 2039). Mit [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 316) erhält man [d-Campher]-β-sulfonsäure-piperidid (S. 82) und [d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid (S. 79) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1449; vgl. Lo., MAGSON, *Soc.* **89**, 1050).

Verbindet sich mit Phenylisocyanat zu N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (S. 54) (GEBHARDT, *B.* **17**, 3040). Liefert mit Allylsenföl N-Allyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff (S. 57) (AVENARIUS, *B.* **24**, 262). Analog reagieren [β-Chlor-allyl]-senföl (DIXON, *Soc.* **79**, 559) und Phenylsenföl (GEB., *B.* **17**, 3039). Piperidin liefert mit Benzoldiazoniumsalzen in wäßr. Lösung (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 893) unter Zusatz von Kalilauge (WALLACH, *A.* **235**, 242; HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 226) oder Natriumacetat (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3016) Benzoldiazopiperidid (S. 90).

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Piperidin und Äthylenoxyd im Rohr auf 100° entsteht β-Piperidino-äthylalkohol (S. 25) (ROITHNER, *M.* **15**, 667). Beim Schütteln äquimolekularer Mengen von Piperidin und Epichlorhydrin in Wasser entsteht β'-Chlor-β-piperidino-isopropylalkohol (S. 27); erhitzt man Epichlorhydrin mit überschüssigem Piperidin mit oder ohne Zusatz von Natronlauge im Wasserbad, so erhält man β.β'-Dipiperidino-isopropylalkohol (S. 74) (NIEMIŁOWICZ, *M.* **15**, 119, 128). Bei längerem Aufbewahren von Piperidin mit Epichlorhydrin in wasserfreiem Äther erhält man N.N-[β-Oxy-trimethylen]-piperidiniumchlorid (S. 35), γ-Piperidino-propylenoxyd (S. 77) und β.β'-Dipiperidino-isopropylalkohol (NIE., *M.* **15**, 129). Beim Erhitzen mit 2-Jod-thiophen (Bd. XVII, S. 34) auf 200° entsteht eine Base $C_{14}H_{22}N_2$(?), die bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.δ-Dipiperidino-butan (S. 69) liefert (TÖHL, *B.* **28**, 2218). Mit Furfurol entsteht N.N'-Furfuryliden-dipiperidin (S. 77) (DE CHALMOT, *A.* **271**, 14). Beim Kochen von Piperidin mit Benzotetronsäure (Bd. XVII, S. 488) oder ihrem Bromid (4-Brom-cumarin, Bd. XVII, S. 332) bildet sich Benzotetronsäurepiperidid (S. 78) (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 206). Phthalsäureanhydrid verbindet sich mit 2 Mol Piperidin zu dem Piperidinsalz der Phthalpiperididsäure (S. 49) (PIUTTI, *G.* **13**, 553; *A.* **227**, 194, 198; vgl. R. SCHIFF, *G.* **9**, 334). Bei der Einw. von [Brenzcatechin-O-essigsäure]-lacton (Bd. XIX, S. 113) auf Piperidin in Äther erhält man Brenzcatechin-O-essigsäurepiperidid (S. 62) (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 360). Vereinigt sich mit dl-Cineolsäureanhydrid (Bd. XIX, S. 160) in Äther unter Bildung von Cineolsäure-monopiperidid (S. 78) (ELKELES, *A.* **271**, 21). Mit N-Oxymethyl-piperidin (S. 35) entsteht N.N'-Methylen-di-piperidin (S. 36) (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158). Bromwasserstoffsaures Piperidin liefert beim Erwärmen mit N-Cyan-piperidin N.N;N'.N'-Bis-[pentamethylen]-guanidin (S. 56) (v. BRAUN, *B.* **42**, 2039). Gibt mit Isatin in siedendem Alkohol Isatinsäurepiperidid (S. 77) (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2504, 2506) und 3.3-Dipiperidino-oxindol(?) (Syst. No. 3206) (SCHOTTEN, *B.* **24**, 1367; L., K.). Liefert beim Behandeln mit 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure-piperidid (S. 66) (ERLENMEYER, *B.* **33**, 2037; vgl. ERL., *A.* **337**, 266). Die Einw. von Piperidin auf 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin (Syst. No. 4298) führt zu N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (S. 54) und Thioglykolsäure (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 119).

Physiologische Wirkung.

Vgl. darüber: PICK, *Ar. Pth.* **42**, 434; R. WOLFFENSTEIN, E. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410; JACOBJ, *C.* **1903** I, 1092; JAC., HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Pth.* **50**, 208; vgl. ferner ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1440.

Salze und additionelle Verbindungen von Piperidin.

Salze und additionelle Verbindungen aus Piperidin und anorganischen Stoffen.

Piperidinhydrat $C_5H_{11}N + H_2O$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —14°; $D^{15,2}$: 0,8994 (HENRY, *Bl. Acad. Belg.* [3] **27**, 463; *B.* **27** Ref., 579). — $C_5H_{11}N + ICl$. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf die Verbindung $C_5H_{11}N + HCl + ICl$ (S. 12) (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] **7**, 73, 74). Nadeln (aus Äther). F: 143°. Unlöslich in Wasser. — $C_5H_{11}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 299). F: 237° (A. LADENBURG, *B.* **18**, 2959; *A.* **247**, 55), 242° (korr.) (GINZBERG, *B.* **36**, 2707 Anm. 1), 243,5° (WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2992), 245° (korr.) (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 286). Sehr

leicht löslich in Wasser und Alkohol (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 80). Absorbiert in einer Atmosphäre von trocknem Chlorwasserstoff ein zweites Mol HCl (COLSON, *C. r.* **124**, 504). Heterogenes Gleichgewicht: $[C_5H_{11}N + HCl] + NH_3 \rightleftharpoons C_5H_{11}N + NH_4Cl$ (fest) (gasf.) (fl.) (fest) s. Co., *C. r.* **124**, 503; **132**, 1563. — $C_5H_{11}N + HCl + ICl$. *B.* Aus Piperidin und Jodtrichlorid in Wasser (P., K., *Bl.* [3] **7**, 72). Aus salzsaurem Piperidin und Jodmonochlorid (P., K.). Aus der Verbindung $C_5H_{11}N + ICl$ (S. 11) und Salzsäure (P., K.). Gelbe Krystalle. F: 90°. — $C_5H_{11}N + HBr$. Prismen (aus Chloroform). Rhombisch (DORS, *B.* **31**, 2841; FOCK, *B.* **32**, 1409). F: 235° (BISCHOFF, *B.* **31**, 2841). — $C_5H_{11}N + HI$. Nadeln (CA., *A. ch.* [3] **38**, 81). — $C_5H_{11}N + HI + 3I$. Grüne Krystalle. F: 45° (LINARIX, *C.* **1909** II, 1729). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Verharzt in Berührung mit Wasser. — $C_5H_{11}N + HI + 4I$. Grüne Krystalle. F: 35° (L., *C.* **1909** II, 1729). Verharzt in Berührung mit Wasser. — $2C_5H_{11}N + H_2S$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Piperidin in absol. Äther bei —70° (PETERS, *B.* **40**, 1479, 1481). Nadeln. Zersetzt sich völlig zwischen -5° und 0°. — $C_5H_{11}N + SO_2$. Vgl. hierzu Schwefligsäure-monopiperidid (S. 82). — $C_5H_{11}N + H_2SO_4$. Zerfließliche Krystalle (CA., *A. ch.* [3] **38**, 84). — $C_5H_{11}N + HO \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 62° (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2759). — $2C_5H_{11}N + H_2CrO_4$. Gelbe Krystalle, die an der Luft braun werden. Leicht löslich (BRIGGS, *Z. anorg. Ch.* **56**, 251). — Überchromsaures Salz $C_5H_{11}N + HCrO_5$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser; ziemlich beständig in der Kälte, explodiert beim Erhitzen (WIEDE, *B.* **31**, 3143). — $C_5H_{11}N + HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (CA., *A. ch.* [3] **38**, 83). Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entstehen N-Nitroso- und N-Nitro-piperidin (S. 83, 84) (BAMBERGER, KIRPAL, *B.* **28**, 536). — $C_5H_{11}N + H_3PO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280). — Borsaure Piperidinsalze. Vgl. hierzu L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, *C.* **1904** II, 1611; vgl. a. OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **43**, 178.

$3C_5H_{11}N + CuSO_4$(?). *B.* Beim Kochen von Piperidin mit wasserfreiem Kupfersulfat (WERNER, *Z. anorg. Ch.* **15**, 11). Blaue, krystallinische Masse. — $3C_5H_{11}N + 3HCl + AgCl$. Krystalle. Lichtbeständig. Zersetzt sich in Wasser unter Ausscheidung von Chlorsilber (WUTH, *B.* **35**, 2420). — $2C_5H_{11}N + AgCl$. Zersetzliche Nadeln (VARET, *C. r.* **115**, 336; WERNER, *Z. anorg. Ch.* **15**, 9). — $3C_5H_{11}N + 3HBr + AgBr$. Blättchen (aus Chloroform) (WUTH, *B.* **35**, 2420). — $2C_5H_{11}N + AgBr$. Zersetzliche Nadeln (VA., *C. r.* **115**, 336; WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 10). — $3C_5H_{11}N + 3HI + AgI$. Nadeln (aus Chloroform) (WUTH, *B.* **35**, 2420). — $C_5H_{11}N + AgI$. Nadeln (VA., *C. r.* **115**, 336). Spaltet sich beim Kochen mit überschüssiger Säure vollständig in die Komponenten (WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 10). — $5C_5H_{11}N + AgNO_3$. *B.* Beim Eintragen von Silbernitrat in Piperidin bei —10° (WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 10). Nadeln (bei —10°), die bei gewöhnlicher Temperatur zerfließen. — $2C_5H_{11}N + AgCN$. Nadeln. Verändert sich an der Luft und am Licht (VA., *C. r.* **115**, 337). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + AuCl_3$. *B.* Aus salzsaurem Piperidin und Goldchlorid in Alkohol (FENNER, TAFEL, *B.* **31**, 914; **32**, 3221). Aus 2 Mol der Verbindung $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$ (s. u.) und 1 Mol salzsaurem Piperidin in alkoh. Lösung (F., T., *B.* **32**, 3221, 3225). Aus 2 Mol der Verbindung $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$ und 1 Mol Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung (F., T., *B.* **32**, 3221, 3225). Krystallpulver oder körnige Krystalle (aus Alkohol). F: 197°; bei raschem Abkühlen verspritzt die Schmelze unter Chlorwasserstoff-Entwicklung (F., T., *B.* **32**, 3224). 1 Tl. löst sich in 10,36 Tln. absol. Alkohol bei 20° (F., T., *B.* **32**, 3223). Dissoziation in siedendem Alkohol: F., T., *B.* **32**, 3221, 3223. — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. *B.* Aus salzsaurem Piperidin und Goldchlorid in wäßr. Lösung (F., T., *B.* **32**, 3220, 3222). Aus der Verbindung $2C_5H_{11}N + 2HCl + AuCl_3$ beim Verreiben mit kaltem Wasser oder beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser (F., T., *B.* **32**, 3221, 3222, 3225). Krystalle (aus heißem Wasser), Blätter (aus Alkohol). Rhombisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 299). F: 204—206° (LADENBURG, *B.* **18**, 2959, 3102; *A.* **247**, 55), 206° (AHRENS, *B.* **31**, 2275). Beginnt bei 215° zu sintern und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 218° und 229° unter schwacher Gasentwicklung zu einer orangeroten Flüssigkeit (F., T., *B.* **32**, 3222). Schwer löslich in kaltem Wasser (F., T., *B.* **32**, 3222). — Verbindung $C_9H_{21}ONBr_2Mg = C_5H_{11}N + MgBr_2 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Piperidin mit einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther unter Kühlung (AH., STAPLER, *B.* **38**, 3266). Weiß. Schmilzt noch nicht bei 270°. — $2C_5H_{11}N + ZnCl_2$. Nadeln (WERNER, *Z. anorg. Ch.* **15**, 12). — $2C_5H_{11}N + CdCl_2$. Nadeln (WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 11). — $3C_5H_{11}N + CdBr_2$. Nadeln. Gibt an der Luft 1 Mol Piperidin ab (WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 11). — $2C_5H_{11}N + CdI_2$. Nadeln; an der Luft beständig (WER., *Z. anorg. Ch.* **15**, 12). — $2C_5H_{11}N + HgCl_2$. Nadeln. Verändert sich am Licht und an der Luft; zersetzt sich in der Wärme unter Abscheidung von Quecksilber (VARET, *C. r.* **115**, 880). — $3C_5H_{11}N + 2HgCl_2$. Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wird durch Wasser zersetzt (CERDELLI, *G.* **27** I, 21; PESCI, *Z. anorg. Ch.* **15**, 231; *G.* **28** II, 474). — $4C_5H_{11}N + 3HgCl_2$. *B.* Durch Fällen einer wäßr. Lösung der Verbindung $2C_5H_{11}N + HgSO_4 + 6H_2O$ (S. 13) mit verd. Natriumchlorid-Lösung (C., *G.* **27** I, 22; P., *Z. anorg. Ch.* **15**, 231; *G.* **28** II, 474). Amorpher Nieder-

schlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich in der Wärme. — $2C_5H_{11}N + HgBr_2$. Nadeln. Sehr unbeständig (VARET, *C. r.* **115**, 880). — $2C_5H_{11}N + HgI_2$. Krystalle (VA., *C. r.* **115**, 881). — $2C_5H_{11}N + HgSO_4 + 6H_2O$. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine warme, wäßrige Lösung von Piperidinsulfat (C., *G.* **27** I, 19; P., *Z. anorg. Ch.* **15**, 231; *G.* **28** II, 474). Prismen. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol. — $2C_5H_{11}N + Hg(CN)_2$. Krystalle. F: ca. 85° (VA., *C. r.* **115**, 880). — $3C_5H_{11}N + 3HCl + TlCl_3$. Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (RENZ, *B.* **35**, 2770). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 300; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 708). — $6C_5H_{11}N + NbCl_5$. Nadeln (R., *Z. anorg. Ch.* **36**, 103). — $3C_5H_{11}N + HI + 2BiI_3$. Zinnoberrote, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol) (KRAUT, *A.* **210**, 319). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Tafeln (aus Alkohol) (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 576). — $C_5H_{11}N + Cr(SCN)_3 + 2NH_3 + H_2O$. Hellrote Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (NORDENSKJÖLD, *Z. anorg. Ch.* **1**, 139). — $C_5H_{11}N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3$ (NO., *Z. anorg. Ch.* **1**, 135). — $4C_5H_{11}N + CuCrO_4$. *B.* Aus der Verbindung $2C_5H_{11}N + H_2CrO_4$ (S. 12) und $CuCl_2$ in Alkohol (BRIGGS, *Z. anorg. Ch.* **56**, 252). Brauner Niederschlag. — $4C_5H_{11}N + H_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (HJ., *Z. Kr.* **11**, 252; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 709). Leicht löslich (H.). — $2C_5H_{11}N + H_4Fe(CN)_6 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 125°; leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 421). — $C_5H_{11}N + HCl + FeCl_3$. Gelbe, hygroskopische Prismen. F: 163° (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 539). — $2C_5H_{11}N + H_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 125°; fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol; 100 g der bei +3° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 17,3 g Salz (WA., To., *B.* **39**, 421). — $2C_5H_{11}N + H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 160°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (WA., To., *B.* **39**, 420). — $2C_5H_{11}N + PdCl_2$. Blaßgelber Niederschlag (HARDIN, *Am. Soc.* **21**, 946). — $2C_5H_{11}N + PtCl_2$. Gelbes Pulver (WILLIAMS, *J.* **1858**, 357). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *J.* **1866**, 479; HJ., *Z. Kr.* **3**, 300; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 708). F: 201,5° (korr.) (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 286). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 82). Die wäßr. Lösung bleibt beim Kochen unverändert (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **43**, 179). Krystallisiert aus siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol mit 1 C_2H_6O in orangegelben Nadeln, die bei 191° unter starker Zersetzung schmelzen (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 241, 243). — $2C_5H_{11}N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Citronengelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621; *B.* **25** Ref., 8).

Salze und additionelle Verbindungen aus Piperidin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Salz des [3.5-Dimethyl-phenyl]-isonitromethans (Bd. V, S. 411) $C_5H_{11}N + C_9H_{11}O_2N$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Petroläther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (KONOWALOW, Ж. **32**, 75; *C.* **1900** I, 1093). — Salz des Diphenylisonitromethans (Bd. V, S. 594) $C_5H_{11}N + C_{13}H_{11}O_2N$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Petroläther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (Ko., Ж. **32**, 75; *C.* **1900** I, 1093).

Salz des o-Nitro-phenols (Bd. VI, S. 213) $C_5H_{11}N + C_6H_5O_3N$. Orangefarbene Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 83—84°; leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 143). — Salz des p-Nitro-phenols (Bd. VI, S. 226) $C_5H_{11}N + C_6H_5O_3N$. Citronengelbe Rhomboeder (aus Aceton). F: 110°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther (R., SCH., *Soc.* **73**, 143). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), Piperidinpikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Gelbe Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal (BOERIS, *Z. Kr.* **40**, 106; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 710). F: 151—152° (B.), 149° (Zers.) (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1186), 147—149° (GABRIEL, *B.* **25**, 422), 146° bis 147° (WALLACH, *A.* **324**, 288). Leicht löslich in Aceton, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Benzol und Petroläther (R., SCH., *Soc.* **73**, 143). — Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 617) $C_5H_{11}N + C_{10}H_6O_5N_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 205°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol (R., SCH., *Soc.* **73**, 144). — Salz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759) $C_5H_{11}N + 2C_6H_6O_2$. Tafeln. F: 80—81°; leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther; bräunt sich an der Luft (R., SCH., *Soc.* **73**, 140). — Salz des Guajacols (Bd. VI, S. 768) $C_5H_{11}N + 2C_7H_8O_2$. Prismen (aus Aceton oder Benzol + Petroläther). F: 79—80° (R., SCH., *Soc.* **73**, 145), 79—81° (TURNER & Co., D. R. P. 98465; *Frdl.* **4**, 1111; *C.* **1898** II, 836). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester (R., SCH.; TUR. & Co.). Physiologische Wirkung: TUNNICLIFFE, *Soc.* **73**, 145. — Salz des Hydrochinons (Bd. VI, S. 836) $C_5H_{11}N + C_6H_6O_2$. Nadeln. F: 102—104°; leicht löslich in Alkohol; geht beim Aufbewahren an der Luft in

2.5-Dipiperidino-p-chinon (S. 75) über (R., SCH., *Soc.* **73**, 141). — Salz des Pyrogallols (Bd. VI, S. 1071) $C_5H_{11}N + C_6H_6O_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 110° unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester (R., SCH., *Soc.* **73**, 142). — Salz des Vanillins (Bd. VIII, S. 247) $C_5H_{11}N + C_8H_8O_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 70°; löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther und Petroläther (R., SCH., *Soc.* **73**, 142). — Salz des ω-Chlor-gallacetophenons (Bd. VIII, S. 394) $C_5H_{11}N + C_8H_7O_4Cl$. Citronengelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 101° (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 290).

Salz der Blausäure (Bd. II, S. 29) $C_5H_{11}N + HCN$. a) Präparat von Peters. *B.* Aus Piperidin und Blausäure in Äther bei —70° (P., *B.* **39**, 2782, 2784). Körnig. Zersetzt sich zwischen —25° und —35°. b) Präparat von Michael, Hibbert. *B.* Aus Piperidin und wasserfreier Blausäure bei 0° (M., H., *A.* **364**, 71, 73). Krystallinisch. F: 47—48°. — Salz der Essigsäure (Bd. II, S. 96) $C_5H_{11}N + C_2H_4O_2$. Zerfließliche Krystalle. F: 106° (ZOPPELARI, *G.* **26** I, 257). — Salze des inaktiven Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 518): $C_5H_{11}N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol (HIRSCH, *B.* **27**, 886). — $C_5H_{11}N + 2C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther (H.). — Salz der Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638) $C_5H_{11}N + C_{11}H_{10}O_2$. Säulen (aus Benzol). F: 111°; löslich in Wasser, Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther (RIEDEL, *A.* **361**, 107). — Salz der Oxalsäure (Bd. II, S. 502) $2C_5H_{11}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 87). — Salz der Dibenzalbernsteinsäure (Bd. IX, S. 959) $2C_5H_{11}N + C_{18}H_{14}O_4$. Warzen (aus Alkohol + Äther). F: 181—182° (Zers.); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Benzol und Petroläther (STOBBE, NAOÚM, *B.* **37**, 2243). — Salz der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Bd. IX, S. 963) $2C_5H_{11}N + C_{18}H_{12}O_4$. Nadeln. F: 194—195° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol (STOBBE, *B.* **40**, 3380). — Salz der Triphenylfulgensäure (Bd. IX, S. 968) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{18}O_4$. Nadeln. F: 205° (ST., *B.* **37**, 2659). — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 968) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{17}O_6N$. Hellgelbe Nadeln. F: 201—202° (Zers.) (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4084). — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{17}O_6N$. Hellgelbe Nadeln. F: 177—178° (Zers.) (ST., K.). — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{17}O_6N$. Gelbe Nadeln. F: 181° bis 182° (Zers.) (ST., K.). — Salz des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters (Bd. II, S. 876) $C_5H_{11}N + C_{15}H_{22}O_8$. Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 94°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 432).

Salz der Cyansäure (Bd. III, S. 31) $C_5H_{11}N + HOCN$. Zerfließliche Krystallmasse. Erweicht bei 35—37°, ohne zu schmelzen; wird bei weiterem Erhitzen wieder fest unter Bildung von N.N-Pentamethylen-harnstoff (S. 54) (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 139). Umlagerung in N.N-Pentamethylenharnstoff unter dem Einfluß verschiedener Lösungsmittel: M., H., *A.* **364**, 142. — Salz der Rhodanwasserstoffsäure (Bd. III, S. 140) $C_5H_{11}N + HSCN$. Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). F: 92° (GEBHARDT, *B.* **17**, 3041; vgl. A. W. HOFMANN, GABRIEL, *B.* **25**, 1588), 95—96° (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 339). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (GEB.; DI., *Soc.* **69**, 860), löslich in warmem Aceton und in Chloroform, schwer in heißem Benzol (GEB.). — Salze des N-Benzoyl-salicylamids (Bd. X, S. 91) $C_5H_{11}N + C_{14}H_{11}O_3N$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145—147°; sehr schwer löslich in Wasser (EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2796). — $C_5H_{11}N + 2C_{14}H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 153—155°; unlöslich in kaltem Wasser (EI., SCH.). — Salz der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 360). F: 194° (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 338). — Salz der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (Bd. X, S. 361). F: 145° (STOERMER, BRÄUTIGAM, *B.* **44**, 663; vgl. ST., FR., *B.* **41**, 338). — Salz der Gallussäure (Bd. X, S. 470). Schmilzt bei 206—207°, zersetzt sich bei 210° (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 144). — Salz des Oxalessigesters (Bd. III, S. 782) $C_5H_{11}N + C_8H_{12}O_5$. Krystallmasse. F: 74°; wenig beständig; wandelt sich schon beim Aufbewahren im Exsiccator in das Piperidinsalz des Oxalcitronensäurelacton-triäthylesters (S. 15) um (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 357). — Salz der Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3) (Bd. X, S. 898) $2C_5H_{11}N + C_8H_8O_6$. Blättchen. F: 145—147°; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (KALTWASSER, *B.* **29**, 2275).

Salz der Dithiocarbanilsäure (Bd. XII, S. 415) $C_5H_{11}N + C_7H_7NS_2$. *B.* Aus Piperidin, Anilin und Schwefelkohlenstoff (LOSANITSCH, *B.* **40**, 2976). Gelbliche, blättrige Krystalle. F: 97°. Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht Phenylsenföl. — Salz der [4-Amino-phenyl]-dithiocarbamidsäure (Bd. XIII, S. 102) $C_5H_{11}N + C_7H_8N_2S_2$. *B.* Aus Piperidin, p-Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (Lo., *B.* **40**, 2977). Krystalle. F: 114—115°. — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[2-amino-phenyl]-fulgensäure (Bd. XIV,

S. 575) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{19}O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.) (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4088). — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[3-amino-phenyl]-fulgensäure (Bd. XIV, S. 575) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{19}O_4N$. Schmutzig gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177—178° (Zers.) (ST., K.). — Salz der α.α-Diphenyl-δ-[4-amino-phenyl]-fulgensäure (Bd. XIV, S. 575) $2C_5H_{11}N + C_{24}H_{19}O_4N$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 182—183° (Zers.) (ST., K.).

Verbindung mit Salicylsäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 325) $C_5H_{11}N + C_{13}H_{12}O_2N_2$. Blättchen. F: 162°; fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, Aceton und Chloroform, leicht löslich in siedendem Wasser und heißem Alkohol (SCHRÖTTER, FLOOH, *M.* **28**, 1104; vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1383).

Salz des p-Nitro-benzolisodiazohydroxyds (Bd. XVI, S. 485) $C_5H_{11}N + C_6H_5O_3N_3$. *B.* Man trägt bei 0° 1,5 g Piperidin in die Lösung von 2 g p-Nitro-benzolisodiazohydroxyd in 40 cm³ absol. Alkohol ein (BAMBERGER, *B.* **28**, 841). Citronengelbe Blättchen (aus warmem Aceton). F: 102—103° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin. Geht in wäßr. Lösung schon bei kurzem Stehenlassen in [4-Nitro-benzol-diazo]-piperidid (S. 90) über.

Salz der stabilen β-[α-Furyl]-acrylsäure (Bd. XVIII, S. 300) $C_5H_{11}N + C_7H_6O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 120—126°; zersetzt sich beim Erwärmen (LIEBERMANN, *B.* **28**, 131). — Salz der labilen β-[α-Furyl]-acrylsäure (Bd. XVIII, S. 301) $C_5H_{11}N + C_7H_6O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 130—132°; sehr leicht löslich in Wasser; in Benzol viel schwerer löslich als das Piperidinsalz der stabilen β-[α-Furyl]-acrylsäure (LIE., *B.* **28**, 131). — Salz des Pulvinsäuremethylesters (Bd. XVIII, S. 480) $C_5H_{11}N + C_{19}H_{14}O_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 139—142° (VOLHARD, *A.* **282**, 14). — Salz des Oxalcitronensäurelacton-triäthylesters (Bd. XVIII, S. 512) $C_5H_{11}N + C_{14}H_{18}O_9$. *B.* Beim Aufbewahren des Piperidinsalzes des Oxalessigesters (S. 14) im Exsiccator (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 357). Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. — Verbindung mit Methylätherpulvinsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 535) $2C_5H_{11}N + C_{20}H_{16}O_5 + H_2O$. F: 147—148° (SCHENCK, *A.* **282**, 41). — Verbindung mit Äthylätherpulvinsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 535) $2C_5H_{11}N + C_{21}H_{18}O_5 + H_2O$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 152—153° (SCH., *A.* **282**, 41). — Verbindung mit Propylätherpulvinsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 535). Krystalle. F: 149° (SCH., *A.* **282**, 42). — Verbindung mit Methylätherpulvinsäure-äthylester (Bd. XVIII, S. 535). F: 151° (SCH., *A.* **282**, 42). — Verbindung mit Methylätherpulvinsäure-propylester (Bd. XVIII, S. 535). Prismen. F: 126° (SCH., *A.* **282**, 43). — Salz der Piperinsäure (Bd. XIX, S. 281) $C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$. Blättchen. F: 120° (BABO, KELLER, *J. pr.* [1] **72**, 55; *J.* **1857**, 414).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Piperidin.

Verbindung C_5H_9ON(?). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffperoxyd (WOLFFENSTEIN, *B.* **25**, 2784). Man kocht salzsaures Piperidin-N-oxyd (S. 80) mit Kupferacetat-Lösung (W., *B.* **25**, 2785). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 129°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Verbindung C_5H_9ON („Isomethylpyrrolidon"). *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Piperidin mit Wasserstoffperoxyd eindampft, den Rückstand mit Chloroform extrahiert und den Chloroform-Auszug fraktioniert (W., *B.* **25**, 2777). — Öl. Siedet gegen 250°. Starke Base. Rötet einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan.

Verbindung $C_{10}H_{21}N$. *B.* Neben der Verbindung $C_{14}H_{28}N_2$ (s. u.) und anderen Produkten beim Erhitzen von Piperidin mit Wasserstoff und Nickel im Rohr auf etwa 270—280° (PADOA, *R. A. L.* [5] **16** I, 820; *G.* **38** I, 230). — Farbloses Öl von piperidinähnlichem Geruch. — Pikrat $C_{10}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

Verbindung $C_{14}H_{28}N_2$ [vielleicht α.δ-Dipiperidino-butan $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (S. 69)]. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (P., *R. A. L.* [5] **16** I, 821; *G.* **38** I, 232). — *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung $C_{10}H_{21}N$. — Öl von coniinähnlichem Geruch. Kp_{28}: 175—180°; unlöslich in Wasser (P., *R. A. L.* [5] **16** I, 821; *G.* **38** I, 231). — Chloroaurat. Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177°. — Chloroplatinat. F: 230° (Zers.). — Pikrat $C_{14}H_{28}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Schuppen (aus Wasser oder Alkohol). F: 192—193°.

Verbindung $C_{10}H_{18}N_4$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Piperidin und nitrohydroxylaminsaurem Natrium in Wasser, neben anderen Produkten (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 273, 277). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 154°. Schwer löslich in kaltem Äther. Reduziert FEHLINGsche Lösung. — Pikrat $C_{10}H_{18}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 174°.

Verbindung $C_{25}H_{52}O_4N_4$. *B.* Aus Halborthooxalsäure-tetramethylester (Bd. II, S. 534) und Piperidin bei 180° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 23). — Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 108—109°; Kp_{30}: 114—115°; Kp_{760}: 216—217°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{25}H_{52}O_4N_4 + 4HCl$. Krystalle.

Piperidin-N-oxyd $C_5H_{11}ON = C_5H_{10}N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-piperidin $C_5H_{10}N \cdot OH$, S. 80.

Funktionelle Derivate des Piperidins.

a) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

N-Methyl-piperidin $C_6H_{13}N = C_5H_{10}N \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehenlassen von 1.5-Dibrompentan mit einer 33%igen wäßr. Lösung von 3 Mol Methylamin unter Zusatz von etwas Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4351). Bei der Einw. von Methyljodid auf Piperidin (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 91; HAASE, R. WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3233; FLASCHNER, *Ph. Ch.* **62**, 494). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 10 Tln. salzsaurem Piperidin mit 7,5 Tln. Methylalkohol auf 200° (LADENBURG, *B.* **16**, 2057; *A.* **247**, 56). Beim Erhitzen von Piperidin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 120—160° (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881). Bei der Reduktion von jodwasserstoffsaurem N-Methyl-piperidin-N-oxyd (s. u.) mit Zink und Salzsäure (HA., Wo.). Bei der Destillation von N-Methyl-N-äthyl-piperidiniumhydroxyd (S. 18) (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 660) oder von N-Methyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyd (S. 19) (v. BRAUN, *B.* **42**, 2534). — Flüssigkeit. $Kp_{757,6}$: 106—107° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 203). $D_4^{11,8}$: 0,823 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3071); D^{15}: 0,821 (MERLING, *A.* **264**, 322); D_4^{20}: 0,820 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 216, 228). $n_\alpha^{11,8}$: 1,439; $n_\beta^{11,8}$: 1,4485 (EIJK.); $n_\alpha^{21,6}$: 1,4352; $n_D^{21,6}$: 1,4378; $n_\gamma^{21,6}$: 1,4495 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 217). Dielektr.-Konst. bei 22°: 2,90 (λ = ca. 70 cm) (LAD., *Z. El. Ch.* **7**, 817). Untere kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser: FLASCHNER, *Ph. Ch.* **62**, 494. — N-Methyl-piperidin wird von Wasserstoffperoxyd zu N-Methyl-piperidin-N-oxyd oxydiert (MERLING, *B.* **25**, 3124; vgl. WERNICK, R. Wo., *B.* **31**, 1553, 1557). Gibt bei der Einw. von unterchloriger Säure N-Chlor-piperidin (S. 81) (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1641). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid (s. u.) (CAHOURS; HOF.). Reagiert mit Äthylenbromid bei 250° unter Bildung von N.N'-Äthylen-di-piperidin (S. 67) (LAD., *B.* **25**, 2792). Liefert mit Bromcyan in äther. Lösung N.N-Dimethyl-piperidiniumbromid (s. u.) und N-Cyan-piperidin (S. 56) (v. BRAUN, *B.* **33**, 2735). — Physiologisches Verhalten: R. Wo., E. Wo., *B.* **34**, 2410. — $C_6H_{13}N + HCl$. Nadeln (CAH.). F: 185°; sehr hygroskopisch (HA., Wo.). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. *B.* Bei Einw. von Wasser auf das Chloroaurat $2C_6H_{13}N + 2HCl + AuCl_3$ (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3226). Gelbe Nadeln. F: 201° (HA., Wo.), ca. 225° (Zers.) (ME., *A.* **264**, 322). Ziemlich leicht löslich in Wasser (HA., Wo.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + AuCl_3$. *B.* Krystallisiert aus einer mit Goldchlorid versetzten alkoholischen Lösung von salzsaurem N-Methyl-piperidin auf Zusatz von Äther (FE., TA.). Goldgelbe Blättchen. Schmilzt zwischen 80° und 88°. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) (CAH.). F: 194° (WE., Wo.), 195—196° (HA., Wo.), 210—212° (Zers.) (ME., *A.* **264**, 322). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (HOF., *B.* **14**, 666). — Pikrat. F: 148° (HA., Wo.).

N-Methyl-piperidin-N-oxyd $C_6H_{13}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(:O)$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-piperidin mit Wasserstoffperoxyd (MERLING, *B.* **25**, 3124; vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553, 1557). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei Einw. von Methyljodid auf Piperidin-N-oxyd in Äther (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3233). — Krystallmasse. Gibt beim Erhitzen N-Methyl-piperidin (WE., Wo.). Die freie Base (nicht aber ihre Salze) scheidet Jod aus Kaliumjodid-Lösung ab (WE., Wo.). Wird von warmer Jodwasserstoffsäure (MER.), von schwefliger Säure sowie von Zink und Salzsäure zu N-Methyl-piperidin reduziert (WE., Wo.). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem N-Methyl-piperidin-N-oxyd mit rauchender Salzsäure auf 200° oder beim Erhitzen der Base im Chlorwasserstoffstrom auf 180—230° (WE., Wo.). — $C_6H_{13}ON + HI$. Krystalle (aus Aceton + Äther) (HA., Wo.). — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Prismen (aus heißem Wasser) (MER.). Schmilzt wasserfrei bei 194° unter Zersetzung (MER.). F: 188° (HA., Wo.). — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 176—178° (HA., Wo.).

N.N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_5H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen bei Einw. von Methyljodid auf Piperidin (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 660) in Gegenwart von alkoh. Kali (LADENBURG, *A.* **247**, 56). Beim Erhitzen von 10 g salzsaurem Piperidin mit 10 g absolutem Methylalkohol im Rohr auf 250° (L., MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* **279**, 352). Bei Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-piperidin (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 94; H., *B.* **14**, 660). Bei Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-piperidin in äther. Lösung (v. BRAUN, *B.* **33**, 2735). Bei Einw. von Methyljodid auf Dipiperidinomethan in Alkohol (KÖHLER, *Ar.* **240**, 238). Beim Erhitzen von N-Methyl-N-[carbäthoxy-methyl]-piperidiniumjodid (S. 61) auf 175° (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 1076). — Die aus dem Jodid bezw. Chlorid durch Behandeln mit Silberoxyd erhältliche (nicht näher untersuchte) freie Base liefert bei der Destillation des-Dimethylpiperidin (Bd. IV, S. 222) (H.; L., M., BRZ.). — Bromid $C_7H_{16}N \cdot Br$. F: 175—180° (v. BRAUN). — Jodid $C_7H_{16}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt

sich bei 334° (WE., OE.). — $C_7H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure) (L., M., BRZ.). F: 279° (K.). — $2C_7H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser) (L., M., BRZ.). F: 209° bis 210° (v. BRAUN).

N-Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = C_5H_{10}N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Äthylamin (v. BRAUN, *B.* **42**, 2052). Aus Piperidin beim Erhitzen mit Äthyljodid (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 95; A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 660; v. BRAUN) oder beim Schütteln mit Äthyljodid und Kalilauge unter Eiskühlung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 747). Bei Einw. von Äthylbromid auf Piperidin (EVANS, *Soc.* **71**, 523, 524). Neben anderen Produkten bei der Destillation eines Gemenges gleicher Vol. Piperidin und Alkohol über mäßig erhitzten Zinkstaub (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2570). — Flüssig. Kp:129° (FLASCHNER, *Ph. Ch.* **62**, 497), 128° (CA.). D_4^{20}: 0,825 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{18,9}$: 1,4419; $n_D^{18,9}$: 1,4445; $n_\gamma^{18,9}$: 1,4565 (BRÜHL). Dielektr.-Konst. bei 22°: 2,49 (λ = ca. 70 cm) (LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 817). Untere kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser: FL. — N-Äthyl-piperidin wird von Wasserstoffperoxyd (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1555, 1558) sowie von Äthylhydroperoxyd (BAEYER, V.) in N-Äthyl-piperidin-N-oxyd übergeführt. Gibt mit Methyljodid N-Methyl-N-äthyl-piperidiniumjodid (Ho.). Reagiert mit Bromcyan unter Bildung von N-Cyan-piperidin, Äthyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177) und Äthylbromid (v. BRAUN). — Physiologisches Verhalten: R. WOLFFENSTEIN, E. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 106—107° (DE.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 485; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 721). F: 202° (DE.). Leicht löslich in Wasser (LADENBURG, *B.* **17**, 155). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (Ev.). F: 163° (DE.), 167,5° (Ev.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, Essigester und Benzol (Ev.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_7H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 158° (BARROWCLIFF, KIPPING, *Soc.* **83**, 1144).

N-Äthyl-piperidin-N-oxyd $C_7H_{15}ON = C_5H_{10}N(C_2H_5)(:O)$. *B.* Bei Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1555) oder Äthylhydroperoxyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 748) auf N-Äthyl-piperidin. — Krystalle. Äußerst hygroskopisch (WE., WO.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 142° unter Bildung von Piperidin-N-oxyd, N-Äthyl-piperidin und Äthylen (WE., WO.). Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch Silber-Lösung (WE., WO.). Wird bei Einw. von salpetriger oder schwefliger Säure sowie beim Behandeln mit Zink und Salzsäure zu N-Äthyl-piperidin reduziert (WE., WO.). Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod ab (WE., WO.). Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem N-Äthyl-piperidin-N-oxyd mit rauchender Salzsäure auf 220° oder beim Erhitzen der Base im Chlorwasserstoffstrom auf 180—230° erhält man N-Äthyl-piperidin und etwas Äthylchlorid (WE., WO.). — $C_7H_{15}ON + HBr$. Nadeln (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich oberhalb 55° unter Abgabe von Brom (WE., WO.). — $2C_7H_{15}ON + HI$. *B.* Aus berechneten Mengen N-Äthyl-piperidin-N-oxyd und Jodwasserstoffsäure (WE., WO.). Nadeln. F: 95°. Luftbeständig. — $C_7H_{15}ON + HI$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure (WE., WO.). Zerfließlich. — Pikrat $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 145—146,5° (B., V.). Etwas löslich in Wasser (WE., WO.).

N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NCl = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin (KNORR, HÖRLEIN, ROTH, *B.* **38**, 3138) oder von N-[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-piperidin (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3556) mit konz. Salzsäure auf 170° bezw. 150°. — Gelbes Öl. Mäßig löslich in Wasser (M., F.). — Geht bei 6-stdg. Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160° in N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin über (M., F.). Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad Diäthylen-bis-piperidiniumchlorid (Syst. No. 3460), beim Kochen in alkoh. Lösung außerdem salzsaures N-[β-Äthoxy-äthyl]-piperidin (M., F.; vgl. KN., *B.* **37**, 3515; KN., H., R., *B.* **38**, 3138, 3141). — $C_7H_{14}NCl + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 208° (M., F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton (M., F.). — $C_7H_{14}NCl + HCl + AuCl_3$. F: 119—120° (M., F.). — Pikrat $C_7H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117° (M., F.).

N-[β-Jod-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NI = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2I$. Zur Konstitution vgl. DUNLOP, *Soc.* **101** [1912], 2002. — *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140—150° (LADENBURG, *B.* **15**, 1146). — $C_7H_{14}NI + HI$. Blättchen. In heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. — $2C_7H_{14}NI + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln.

N-[β.β-Dinitro-äthyl]-piperidin $C_7H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Man schüttelt eine äther. Dinitromethan-Lösung mit der äquivalenten Menge Piperidinomethylalkohol in wäßr. Suspension (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2038). — Blaßgelbe Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; unverändert löslich in mäßig konzentrierten, warmen Mineralsäuren. — Bildet mit Ammoniak und Alkalien gelbe Salze

der aci-Form, die schon durch Kohlensäure zerlegt werden. — $AgC_7H_{12}O_4N_3$. Grünlichgelbe Krystallwarzen.

Acetylderivat $C_9H_{15}O_5N_3 = C_7H_{12}O_4N_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[$\beta.\beta$-Dinitro-äthyl]-piperidin und Acetylchlorid, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Eisessig (D., B., R., *B.* **36**, 2039). — Farblose Nadeln, die an der Luft rasch grün werden.

N-Methyl-N-äthyl-piperidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei vorsichtiger Behandlung von N-Äthyl-piperidin mit Methyljodid; es liefert mit Silberoxyd die (nicht näher beschriebene) freie Base (A. W. Hofmann, *B.* **14**, 660). — Die Base zerfällt bei der Destillation in N-Methyl-piperidin, Äthylen und Wasser. — Jodid $C_8H_{18}N\cdot I$.

N.N-Diäthyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = C_5H_{10}N(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei schwachem Erwärmen von 1.5-Dibrom-pentan mit Diäthylamin, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Äther oder Chloroform (v. Braun, *B.* **41**, 2160). Das Jodid bildet sich in geringer Menge bei der Einw. von Äthyljodid auf Piperidin (A. W. Hofmann, *B.* **14**, 660; vgl. Cahours, *A. ch.* [3] **38**, 95) sowie bei mehrtägigem Erwärmen von N-Äthyl-piperidin mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (C., *A. ch.* [3] **38**, 97); es liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd die freie Base (C.). — Bromid $C_9H_{20}N\cdot Br$. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 257°; zerfällt beim Schmelzen in N-Äthyl-piperidin und Äthylbromid (v. B.). — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 240° (v. B.). Leicht löslich in Wasser (v. B.).

N-Propyl-piperidin $C_8H_{17}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Propylamin (v. Braun, *B.* **42**, 2048). Beim Erhitzen von Piperidin mit Propylbromid und etwas Kaliumhydroxyd im Rohr auf 120° (Auerbach, R. Wolffenstein, *B.* **32**, 2511). Aus Piperidin und Propyljodid (Ladenburg, *B.* **14**, 1348). Beim Erhitzen von N-Propyl-piperidin-N-oxyd mit rauchender Salzsäure auf 220° oder mit salpetriger Säure auf dem Wasserbad (Au., Wo.). Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von N-Methyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyd (v. Br., *B.* **42**, 2534). — Flüssigkeit. Kp: 149—150° (Lad.). Gegenseitige Löslichkeit von N-Propyl-piperidin und Wasser: Flaschner, *Ph. Ch.* **62**, 497. — Wird in Aceton-Lösung von 5%igem Wasserstoffperoxyd zu N-Propyl-piperidin-N-oxyd oxydiert (Au., Wo.). Reagiert mit Bromcyan unter Bildung von N-Cyan-piperidin, Propylbromid und Propyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177) (v. Br., *B.* **42**, 2048). Physiologisches Verhalten: R. Wolffenstein, E. Wolffenstein, *B.* **34**, 2410. — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 212—213° (Au., Wo.). Hygroskopisch (Au., Wo.). — Verbindung von N-Propyl-piperidin mit Schwefeltrioxyd $C_8H_{17}O_3NS = C_5H_{10}N(C_3H_7){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2}$ (?). *B.* Bei Einw. von Schwefeldioxyd auf N-Propyl-piperidin-N-oxyd in wäßriger oder Chloroform-Lösung (Au., Wo.). Farblose Masse. F: 131° (Au., Wo.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser und Äther (Au., Wo.). Zersetzt sich langsam an feuchter Luft unter Bildung von N-Propyl-piperidin und Schwefelsäure (Au., Wo.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Tetragonal bipyramidal (Hjortdahl, *Z. Kr.* **6**, 488; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 722). — Chloroplatinat. F: 179° (Au., Wo.). Leicht löslich (H.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 121° (Au., Wo.), 108° (Evans, *Soc.* **71**, 524).

N-Propyl-piperidin-N-oxyd $C_8H_{17}ON = C_5H_{10}N(CH_2\cdot C_2H_5)(:O)$. *B.* Bei der Oxydation von N-Propyl-piperidin in Aceton-Lösung mit 5%igem Wasserstoffperoxyd (Auerbach, Wolffenstein, *B.* **32**, 2511). — Hygroskopische Krystallmasse. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen in Piperidin-N-oxyd und Propylen. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230° sowie beim Erwärmen mit salpetriger Säure auf dem Wasserbad N-Propyl-piperidin. Reagiert mit Schwefeldioxyd unter Bildung der Verbindung $C_5H_{10}N(C_3H_7){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2}$ (?) (s. o.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 105°.

N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NCl = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[γ-piperidino-propyl]-äther (S. 28) (Gabriel, Colman, *B.* **39**, 2886) oder N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin mit konz. Salzsäure auf 150° (Hörlein, Kneisel, *B.* **39**, 1431). Beim Eindampfen von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd(?)[1]) (Syst. No. 3460) mit überschüssiger Salzsäure (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2391; vgl. Hö., Kn.) oder von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid(?)[1]) mit Wasser (Ga., Col.). — Öl. Kp_{745}: 210° (korr.) (Hö., Kn.). — Geht beim Aufbewahren für sich sowie beim Kochen in wäßrig-alkoho-

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Hörlein, Kneisel, *B.* **39**, 1430, 2882 Anm.; Gabriel, Colman, *B.* **39**, 2875, 2882; **40**, 424; Dunlop, *Soc.* **101** [1912], 1999, 2000; v. Braun, *A.* **386** [1912], 297; v. Br., Goll, *B.* **60** [1927], 339, 340.

lischer Lösung (Hö., Kn.) oder beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad (Ga., Col.) wieder in Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid(?) über. — $C_8H_{16}NCl + HCl$. Blättchen (aus Aceton + wenig Alkohol) (Hö., Kn.), Schuppen (aus Alkohol + Äther) (Ga., St.). F: 220° (Zers.) (Ga., St.), 216—217° (Ga., Col.), 215—216° (Hö., Kn.). Sublimiert schon bei 100° (Hö., Kn.). — $C_8H_{16}NCl + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 93—95° (Ga., Col.), ca. 100° (Hö., Kn.). — Chloroplatinat. Krystallpulver. F: 174—175° (Ga., Col.). — Pikrat. Krystalle. F: 110—111° (Ga., Col.).

N-[β-Brom-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NBr = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem N-[β-Oxy-propyl]-piperidin mit Brom oder mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr erst auf 100°, dann auf 120° (Laun, *B.* **17**, 682). — $C_8H_{16}NBr + HBr$. Tafeln und Nadeln.

N-[γ-Brom-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NBr = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2389). Beim Eindampfen von Bis-trimethylen-bis-piperidinium-hydroxyd(?)[1]) (Syst. No. 3460) (Ga., St.) oder Bis-trimethylen-bis-piperidiniumbromid(?) (Hörlein, Kneisel, *B.* **39**, 1433) mit konz. Bromwasserstoffsäure. — Öl. Leicht löslich in Äther (Ga., St.). — Wird beim Erhitzen auf 100° in Bis-trimethylen-bis-piperidiniumbromid(?) übergeführt (Ga., St.). — $C_8H_{16}NBr + HBr$. Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 212° (Ga., St.; Hö., Kn.). Leicht löslich in Wasser (Ga., St.). — Pikrat $C_8H_{16}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 116—117° (Ga., St.).

N-[β-Jod-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-propyl]-piperidin mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140—150° (Ladenburg, *B.* **15**, 1145). — Das Hydrojodid gibt beim Destillieren mit Kalilauge eine ölige Base $C_{13}H_{26}N_2$ (wahrscheinlich α.β-Dipiperidino-propan), deren normal zusammengesetztes Chloroaurat und Chloroplatinat krystallinisch und in Wasser schwer löslich sind. — $C_8H_{16}NI + HI$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{16}NCl + HCl + AuCl_3$. Blättchen.

N-[γ-Jod-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Kochen von Bis-[γ-piperidino-propyl]-äther (S. 28) oder von N-[γ-Methoxy-propyl]-piperidin mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel, Colman, *B.* **39**, 2886, 2887). — $C_8H_{16}NI + HI$. Gelbliche Blättchen oder Prismen (aus wenig Alkohol). F: 152—153°. — Pikrat. Krystalle. F: 99—100°.

N-Methyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf N-Propyl-piperidin; es liefert bei Behandlung mit Silberoxyd die freie Base (v. Braun, *B.* **42**, 2534). — Die (nicht näher beschriebene) Base gibt bei der Destillation N-Methyl-piperidin, N-Propyl-piperidin und wenig Methyl-propyl-[β-allyl-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 222). — Jodid $C_9H_{20}N\cdot I$. F: 181—182°. Löslich in Alkohol.

N-Äthyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_5H_{10}N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-piperidin und Propyljodid oder aus N-Propyl-piperidin und Äthyljodid (Evans, *Soc.* **71**, 522, 524). — Jodid $C_{10}H_{22}N\cdot I$. Krystallisiert aus Alkohol in enantiomorphen Formen (Ev.). Monoklin sphenoidisch (Ev.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 702, 722). F: 276,5° (Ev.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther (Ev.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{10}H_{22}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Durch Umsetzung des Jodids mit dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in alkoh. Lösung (Barrowcliff, Kipping, *Soc.* **83**, 1142). Nadeln. F: 211°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

N-Isopropyl-piperidin $C_8H_{17}N = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und Isopropyljodid (Ladenburg, *B.* **14**, 1348). — Kp: 149—150° (L., *B.* **14**, 1348). Ziemlich leicht löslich in Wasser (Hjortdahl, *Z. Kr.* **6**, 486). Dielektr.-Konst. bei 22°: 2,26 (λ = ca. 70 cm) (L., *Z. El. Ch.* **7**, 817). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 702, 722). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 702, 723).

N-Butyl-piperidin $C_9H_{19}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3 Mol Butylamin mit 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan in Äther auf dem Wasserbad (v. Braun, *B.* **40**, 3930). — Flüssigkeit. Kp: 175—176°. — Gibt mit Bromcyan Butyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177), ferner bromwasserstoffsaures N-Butyl-piperidin, Butylbromid, etwas N-Cyan-piperidin und andere Produkte. — $C_9H_{19}N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205°

[1]) Zur Konstitution vgl. Hörlein, Kneisel, *B.* **39**, 1430, 2882 Anm.; Gabriel, Colman, *B.* **39**, 2875, 2882; **40**, 424; Dunlop, *Soc.* **101** [1912], 1999, 2000; v. Braun, *A.* **386** [1912], 297; v. Br., Goll, *B.* **60** [1927], 339, 340.

bis 215°. Unlöslich in Äther. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-[δ-Chlor-butyl]-piperidin $C_9H_{18}NCl = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem N-[δ-Phenoxy-butyl]-piperidin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (ALBERT, *B.* **42**, 550). — Die mit Kalilauge aus dem Hydrochlorid freigemachte ölige Base gibt beim Eindampfen ihrer äther. Lösung N.N-Tetramethylen-piperidiniumchlorid (S. 29). — $C_9H_{18}NCl + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 162°. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$. Krystallkörner. F: 93°. — Pikrat $C_9H_{18}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. F: 132°.

N-[δ-Brom-butyl]-piperidin $C_9H_{18}NBr = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei ca. 5-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem N-[δ-Phenoxy-butyl]-piperidin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (A., *B.* **42**, 550). — Beim Versetzen des Hydrobromids mit Natronlauge erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur N.N-Tetramethylen-piperidiniumbromid. — $C_9H_{18}NBr + HBr$. Tafeln (aus Essigester + Aceton). F: 162,5°.

N-Methyl-N-butyl-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf N-Butyl-piperidin; es gibt bei Behandlung mit Silberoxyd die freie Base (v. BRAUN, *B.* **42**, 2535). — Die (nicht näher untersuchte) Base liefert bei der Destillation in überwiegender Menge Methyl-butyl-[β-allyl-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 222), daneben N-Methyl-piperidin und andere Produkte. — Jodid $C_{10}H_{22}N \cdot I$. F: 198°.

N-Isobutyl-piperidin $C_9H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von Piperidin mit überschüssigem Isobutyljodid (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 488). — Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + SnCl_4$. Tetragonale Nadeln. Leicht löslich. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Tetragonal. Leicht löslich.

N-[δ-Brom-n-amyl]-piperidin $C_{10}H_{20}NBr = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von N-δ-Pentenyl-piperidin mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° und Eindampfen der Lösung; es gibt beim Versetzen mit Alkalilauge unter starker Kühlung die freie Base (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4348, 4354). — Hellbraunes, unbeständiges Öl. — Geht in äther. Lösung rasch in 1.1-Pentamethylen-2-methyl-pyrrolidiniumbromid (S. 93) über. — Pikrat $C_{10}H_{20}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

N-Isoamyl-piperidin $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan mit 3 Mol Isoamylamin in Äther auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **40**, 3928). Beim Erhitzen von Piperidin mit Isoamyljodid im Rohr auf 100° (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 99). Beim Behandeln von Piperidin mit Isoamylbromid und wäßr. Kalilauge (SCHOTTEN, *B.* **15**, 421). Aus N-Isoamyl-piperidin-N-oxyd bei der trocknen Destillation, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170°, bei 5-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowie bei Einw. von schwefliger Säure in Gegenwart von Bariumchlorid (AUERBACH, R. WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2515). — Flüssigkeit. Kp: 186° (C.), 188° (SCH.), 188—189° (v. B.). Leichter als Wasser und darin kaum löslich (SCH.). — Wird von 5%igem Wasserstoffperoxyd zu N-Isoamyl-piperidin-N-oxyd (s. u.) oxydiert (AU., WO.). Reagiert mit Methyljodid unter Bildung von N-Methyl-N-isoamyl-piperidiniumjodid (SCH.). Gibt mit Bromcyan [ε-Brom-n-amyl]-isoamyl-cyanamid (Bd. IV, S. 185) und bromwasserstoffsaures N-Isoamyl-piperidin (v. B.). — Physiologisches Verhalten: R. WOLFFENSTEIN, E. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410. — $C_{10}H_{21}N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 255°; sehr leicht löslich in Alkohol; nicht hygroskopisch (v. B.). — $C_{10}H_{21}N + HI$. Blättchen (C.). — Verbindung von N-Isoamyl-piperidin mit Schwefeltrioxyd $C_{10}H_{21}O_3NS = C_5H_{10}N(C_5H_{11})\langle{}^{O}_{SO_2}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung von N-Isoamyl-piperidin-N-oxyd (AU., WO.). Krystalle. F: 141°; löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (AU., WO.). Lagert sich beim Liegen an feuchter Luft unter Aufnahme von 1 Mol H_2O in das Sulfat $C_{10}H_{21}N + H_2SO_4$ um (AU., WO.). — $C_{10}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. F: 128° (AU., WO.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus verd. Alkohol) (C.). — Pikrat $C_{10}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 133° (AU., WO.).

N-Isoamyl-piperidin-N-oxyd $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N(C_5H_{11})(:O)$. *B.* Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf N-Isoamyl-piperidin (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2514). — Hygroskopische Masse. — Wird bei der trocknen Destillation, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° sowie beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in N-Isoamyl-piperidin übergeführt. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung erhält man bei Anwesenheit von Bariumchlorid N-Isoamyl-piperidin, bei Abwesenheit von Bariumchlorid die Verbin-

dung $C_5H_{10}N(C_5H_{11})<\overset{O}{\underset{SO_2}{|}}$ (?) (S. 20). — $C_{10}H_{21}ON + HCl + H_2O$. Verliert beim Trocknen im Exsiccator das Krystallwasser und schmilzt dann bei 102°. — $C_{10}H_{21}ON + HI$. F: 86°. — Pikrat $C_{10}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 112°.

N-Methyl-N-isoamyl-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(C_5H_{11})\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Isoamyl-piperidin und Methyljodid; es gibt bei Behandlung mit Silberoxyd die freie Base (SCHOTTEN, *B.* **15**, 422). — Die Base liefert bei der Destillation Methyl-isoamyl-[β-allyl-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 223). — Jodid $C_{11}H_{24}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N.N-Diisoamyl-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{33}ON = C_5H_{10}N(C_5H_{11})_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Diisoamylamin und 1.5-Dibrom-pentan bei Wasserbadtemperatur (v. BRAUN, *B.* **41**, 2160). — Bromid $C_{15}H_{32}N\cdot Br$. Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 115°. Hygroskopisch. — Chloroaurat. F: 177°. Fast unlöslich in heißem Wasser. — $2C_{15}H_{32}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 216°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

N-[β-Brom-vinyl]-piperidin $C_7H_{12}NBr = C_5H_{10}N\cdot CH{:}CHBr$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol wasserfreiem N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin-hydrobromid mit 1 Mol Brom auf 100° und dann auf 120° (LADENBURG, *B.* **17**, 154). — Das Hydrobromid liefert bei Behandlung mit Natriumamalgam N-Äthyl-piperidin und N.N'-Äthylen-di-piperidin. Gibt an Silberoxyd alles Brom ab. — $C_7H_{12}NBr + HCl$. Krystalle. — $C_7H_{12}NBr + HBr$. Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser. — $C_7H_{12}NBr + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser; schmilzt in heißem Wasser. — $2C_7H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

N-Allyl-piperidin $C_8H_{15}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g Piperidin mit 10 g Allylbromid in Benzol auf dem Wasserbad (MENSCHUTKIN, Ж. **31**, 43; *C.* **1899** I, 1066; vgl. WEDEKIND, *B.* **35**, 182 Anm.). Beim Kochen von N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin mit verd. Alkohol und Destillieren des erhaltenen Reaktionsprodukts [Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid(?)[1]; Syst. No. 3460] mit 50%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1432, 1435; vgl. dagegen GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2827). — Kp_{749}: 155—156° (korr.) (H., K.); Kp: 151—152° (M.). $D^{18,5}$: 0,8445 (M.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (M.).

N-δ-Pentenyl-piperidin $C_{10}H_{19}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Man behandelt Bis-piperidiniumbromid (S. 29) mit Silberoxyd, konzentriert die erhaltene Lösung auf dem Wasserbad und destilliert den Rückstand unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4352). — Flüssigkeit. Kp: 201—202°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. Reduziert Kaliumpermanganat. — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 99—101°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 93—94°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

N-Methyl-N-δ-pentenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus N-δ-Pentenyl-piperidin und Methyljodid in äther. Lösung (v. B., M., B., *B.* **39**, 4353). Krystallpulver. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[Cyclopenten-(2 oder 3)-yl]-piperidin, 3 oder 4-Piperidino-cyclopenten-(1)
$C_{10}H_{17}N = \begin{matrix} C_5H_{10}N\cdot HC\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH$ oder $\begin{matrix} H_2C\cdot CH \\ C_5H_{10}N\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Bei langsamem Eintragen von 20 g Chlorcyclopenten (Bd. V, S. 62) in 33 g Piperidin bei —5° (NOELDECHEN, *B.* **33**, 3353). — Piperidinartig riechendes, gelbes Öl. Kp_{23}: 94—96°; Kp: 206—207°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 190°.

N-α-Camphyl-piperidin $C_{15}H_{27}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH \\ C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3 Mol α-Camphylamin mit 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan unter Zusatz von Alkohol

[1]) Zur Konstitution vgl. HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1430, 2882 Anm., GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2875, 2882; **40**, 424; DUNLOP, *Soc.* **101** [1912], 1999, 2000; v. BRAUN, *A.* **386** [1912], 297; v. BR., GOLL, *B.* **60** [1927], 339, 340.

auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **41**, 2159). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp_{10}: 134—135°. — Pikrat $C_{15}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Alkohol-Äther.

N-Phenyl-piperidin $C_{11}H_{15}N = C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Dibrom-pentan mit Anilin (v. BRAUN, *B.* **37**, 3212; v. BR., MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4350; vgl. MERCK, D. R. P. 164365; *Frdl.* **8**, 1053; *C.* **1905** II, 1563). Beim Erwärmen von [ε-Brom-n-amyl]-anilin (v. BR., *B.* **40**, 3920). Bei 24-stdg. Erhitzen von Piperidin mit Brombenzol auf 250—260° (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2279). Aus salzsaurem N-[4-Amino-phenyl]-piperidin beim Erwärmen mit Äthylnitrit und alkoh. Schwefelsäure (LE., GE., *B.* **21**, 2280). Beim Schmelzen von N-Methyl-N-phenyl-piperidiniumbromid (v. BR., *B.* **41**, 2161). Man behandelt N-Methyl-N-phenyl-piperidiniumjodid mit Silberoxyd und destilliert die Lösung der Ammoniumbase (v. BR., *B.* **40**, 3921). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{752}: 257—258° (v. BR., *B.* **37**, 3212). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (LE., GE., *B.* **21**, 2281). — Liefert mit 1.5-Dibrom-pentan bei 100° N.N'-Diphenyl-N.N'-pentamethylen-bis-piperidiniumbromid (S. 71) (v. BR., *B.* **41**, 2164). Gibt mit Bromcyan N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-anilin (Bd. XII, S. 426) und N-[ε-Cyananilino-n-amyl]-N-phenyl-piperidiniumbromid (v. BR., *B.* **40**, 3918). — $C_{11}H_{15}N + HBr$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 235°; löslich in kaltem Alkohol (v. BR., *B.* **40**, 3920). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln (LE., GE., *B.* **21**, 2280). Zersetzt sich bei 190° (v. BR., *B.* **37**, 3213). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (v. BR., *B.* **40**, 3920).

N-[4-Chlor-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{14}NCl = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 857). — Schuppen (aus Alkohol). F: 208°.

N-[4-Brom-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{14}NBr = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und 1.5-Dibrom-pentan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3926). Bei 6-stdg. Erhitzen von 3 Mol Piperidin mit 2 Mol p-Dibrom-benzol auf 230—240° (LELLMANN, JUST, *B.* **24**, 2100). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 77°; sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Methylalkohol (v. B.). — Gibt mit Bromcyan auf dem Wasserbad bromwasserstoffsaures N-[4-Brom-phenyl]-piperidin und N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 646) (v. B.). — $C_{11}H_{14}NBr + HBr$ (L., J.; v. B.). Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 210° (v. B.).

N-[2-Nitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von 26 g Piperidin mit 20 g o-Brom-nitrobenzol auf dem Wasserbad (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2281). — Rubinrote Prismen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Blaßgelbe Krystalle. Wird durch Wasser dissoziiert. — $2C_{11}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen.

N-[4-Nitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anilin und 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). Beim Erhitzen von Piperidin mit p-Chlor-nitrobenzol auf etwa 105° (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2282). Beim Eintragen von Natriumnitrit in die siedende, alkoholisch-schwefelsaure Lösung von N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin (SPIEGEL, UTERMANN, *B.* **39**, 2636). — Gelbe, blauschimmernde Blätter (aus Ligroin), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5° (L., G.; SP., U.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (L., G.). — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Krystalle (L., G.). — $2C_{11}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (L., G.).

N-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus Piperidin und 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2283). — Rote Krystalle. F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Piperidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2283) in Alkohol bei höchstens 45° (SPIEGEL, UTERMANN, *B.* **39**, 2632) oder in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (SP., KAUFMANN, *B.* **41**, 681). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 92°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform (L., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin und das 5-Nitro-1.2-tetramethylen-benzimidazol (?) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3483) (SP., K.). Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung das Piperidinsalz des 1-Oxy-6-nitro-benztriazols (Syst. No. 3803) (SP., *B.* **41**, 886).

H_2C—CH_2—N—C_6H_3 (?)
H_2C—CH_2—C=N—, ·NO_2

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-piperidin, N-Pikryl-piperidin $C_{11}H_{12}O_6N_4 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Piperidin mit Pikrylchlorid in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 430) in Gegenwart von Natronlauge (TURPIN, *Soc.* **59**, 716). Bei der Einw. von Piperidin auf Pikrylchlorid in Äther (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3688). — Hellgelbe oder orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 104—106° (W.), 106° (T.). Fast unlöslich in Methylalkohol,

Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Benzol (SCHO., SCHL.). — Liefert mit höchst konzentrierter Salpetersäure Nitrodehydropikrylpiperidin (s. u.) (FRANCHIMONT, TAVERNE, *R.* **15**, 74).

Nitrodehydropikrylpiperidin $C_{11}H_9O_8N_5$, vielleicht 1-Pikryl-5 oder 6-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2\text{——}C\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot N[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot CH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH \\ H_2C\cdot N[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot C\cdot NO_2 \end{array}$$

(vgl. VAN DORP, *R.* **23**, 301 Anm.). *B.* Beim Eintragen einer Lösung von N-Pikryl-piperidin in Eisessig in eiskalte, höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, TAVERNE, *R.* **15**, 74). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. — Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Pikrinsäure abgespalten.

N-Methyl-N-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1.5-Dibrom-pentan mit Methylanilin auf dem Wasserbad, neben wenig N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin (Bd. XII, S. 551) und — bei Anwendung größerer Mengen — N-Phenyl-piperidin (v. BRAUN, *B.* **41**, 2160). Das Jodid bildet sich bei Einw. von Methyljodid auf N-Phenyl-piperidin (v. BR., *B.* **40**, 3921). Das Jodid liefert bei Behandlung mit Silberoxyd die freie Base (v. BR., *B.* **40**, 3921). — Beim Destillieren der Lösung der Base erhält man ausschließlich N-Phenyl-piperidin (v. BR., *B.* **40**, 3921). — Bromid $C_{12}H_{18}N\cdot Br$. *B.* s. o. Aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberbromid (v. BR., *B.* **41**, 2161). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wenig hygroskopisch; schmilzt bei 170° unter Zerfall in N-Phenyl-piperidin und Methylbromid (v. BR., *B.* **41**, 2161). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 146°; färbt sich an der Luft allmählich gelb; leicht löslich in Wasser und Alkohol (v. BR., *B.* **40**, 3921).

N-Äthyl-N-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_5H_{10}N(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. — Bromid $C_{13}H_{20}N\cdot Br$. *B.* Aus Äthylanilin und 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbad, neben N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin (v. BR., *B.* **41**, 2163). F: 217°. Spaltet bis 250° kein Äthylbromid ab.

N-m-Tolyl-piperidin $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin mit 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 126°.

N-p-Tolyl-piperidin $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluidin mit 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855; v. BRAUN, *B.* **40**, 3922). Bei 10-stdg. Erhitzen von Piperidin mit 4-Brom-toluol auf 270° (LELLMANN, JUST, *B.* **24**, 2099). — Öl. Erstarrt zwischen Zimmertemperatur und 0° (v. B.). Kp: 268° bis 269° (v. B.), 262° (L., J.). — Gibt mit Bromcyan N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-p-toluidin (Bd. XII, S. 953) und N-[ε-(Cyan-p-toluidino)-n-amyl]-N-p-tolyl-piperidiniumbromid (v. B.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (L., J.).

N-Benzyl-piperidin $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylamin mit 1.5-Dichlor-pentan (v. BRAUN, *B.* **37**, 2920). Aus Benzylchlorid und Piperidin (SCHOTTEN, *B.* **15**, 423). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit Piperidin und Ameisensäure auf 180° (WALLACH, *A.* **343**, 74). Aus N-Benzyl-piperidin-N-oxyd (s. u.) bei 4-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2517) oder bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HAASE, WO., *B.* **37**, 3232). Bei elektrolytischer Reduktion von N-Benzoyl-piperidin in 70%iger Schwefelsäure (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 74). — Kp: 248° (WA.), 245—247° (BA., TA.), 245° (SCH.). Leichter als Wasser und darin fast unlöslich (SCH.). — $C_{12}H_{17}N + HCl$. F: 178° (H., WO.). — $C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$ (AU., WO.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 191—193° (AU., WO.). Schwer löslich (SCH.). — Verbindung von N-Benzyl-piperidin mit Schwefeltrioxyd $C_{12}H_{17}O_3NS = C_5H_{10}N(CH_2\cdot C_6H_5)\langle\begin{array}{l} O \\ | \\ SO_2 \end{array}$ (?). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (AU., WO.). *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von N-Benzyl-piperidin-N-oxyd (AU., WO.). Krystallinischer Niederschlag. F: 131—132°. Geht unter Aufnahme von Wasser in schwefelsaures N-Benzyl-piperidin über.

N-Benzyl-piperidin-N-oxyd $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N(CH_2\cdot C_6H_5)(:O)$. *B.* Aus N-Benzyl-piperidin und 10%igem Wasserstoffperoxyd in Aceton (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2517). Das salzsaure Salz bildet sich bei Einw. von Benzylchlorid auf Piperidin-N-oxyd in Äther in der Kälte (HAASE, WO., *B.* **37**, 3231). — Sternförmige Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Aceton + Äther); F: 148° (AU., WO.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu N-Benzyl-piperidin reduziert (H., WO.). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton + wasserfreiem Äther). F: 135° (H., WO.). — Chloroaurat. F: 79° (H., WO.). — Pikrat $C_{12}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 128° (AU., WO.).

N-[2-Nitro-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog N-[4-Nitro-benzyl]-piperidin (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 46). — Gelbes Öl. Mit Wasser-

dampf flüchtig. — $C_{12}H_{16}O_2N_2$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + wenig Salzsäure). Erweicht bei 124° und schmilzt bei 209°. — $2C_{12}H_{16}O_2N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelb, amorph. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

N-[3-Nitro-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog N-[4-Nitro-benzyl]-piperidin (L., P., *A.* **259**, 49). — Flüssigkeit. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. — $2C_{12}H_{16}O_2N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelb, amorph.

N-[4-Nitro-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und Piperidin in alkoh. Lösung (L., P., *A.* **259**, 41). — Tafeln (aus Petroläther). F: 34°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{16}O_2N_2$ + HCl. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 236°. — $2C_{12}H_{16}O_2N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelb, amorph.

N-Methyl-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Benzyl-piperidin und Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* **15**, 423; BARROWCLIFF, KIPPING, *Soc.* **83**, 1143). — Das aus dem Jodid durch Silberoxyd abgeschiedene Hydroxyd zerfällt bei der Destillation in des-Methylbenzylpiperidin (Bd. XII, S. 1022) und Wasser (SCH.). — Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 145° (SCH.), 144° (B., K.). Spaltet bei höherer Temperatur Benzyljodid ab (SCH.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{13}H_{20}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Aus N-Methyl-N-benzyl-piperidiniumjodid und α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in verd. Alkohol (B., K.). Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, frisch gefällt, bei 82—83°, nach dem Trocknen (100°) bei 160°.

N-Allyl-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON = C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Bromid $C_{15}H_{22}N \cdot Br$. *B.* Aus N-Benzyl-piperidin und Allylbromid (WEDEKIND, *B.* **35**, 182). Prismen (aus Aceton-Alkohol oder Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 161°.

N-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-piperidin $C_{15}H_{21}N = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Man gießt eine kochende Lösung von N-α-Naphthyl-piperidin in absol. Amylalkohol auf geschmolzenes Natrium (ABEL, *B.* **28**, 3108). — Hellgelbes Öl. Kp_{63}: 218° (geringe Zersetzung). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Adipinsäure. — $C_{15}H_{21}N$ + HCl + $AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus konz. Salzsäure). F: 148—149°. — $2C_{15}H_{21}N$ + 2HCl + $PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 190—192°. Unlöslich in Wasser.

N-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-piperidin $C_{15}H_{21}N = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Man gießt eine kochende Lösung von N-β-Naphthyl-piperidin in absol. Amylalkohol auf nahezu geschmolzenes Natrium (ROTH, *B.* **29**, 1177). — Öl. Kp_{749}: 274—276° (korr.); Kp_{24}: 190° bis 196° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Adipinsäure und Oxalsäure. — $C_{15}H_{21}N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 210—211°. — $C_{15}H_{21}N$ + HCl + $AuCl_3$. Flockiger, gelber Niederschlag; Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 135°. — $2C_{15}H_{21}N$ + 2HCl + $PtCl_4$ + $3H_2O$. Hellgelber Niederschlag. F: 156—159°. — Pikrat $C_{15}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 166°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

N-α-Naphthyl-piperidin $C_{15}H_{17}N = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit α-Brom-naphthalin (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1383) oder mit α-Naphthol (ABEL, *B.* **28**, 3107) auf 250—260°. — Hellgelbes, blau fluorescierendes Öl. Kp_{35}: 215°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Amylalkohol (A.). — $C_{15}H_{17}N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 178—179°; leicht löslich in Alkohol (A.). — $C_{15}H_{17}N$ + HCl + $AuCl_3$ + H_2O. Gelbes Pulver. F: 128—129°; äußerst schwer löslich in Wasser (A.). — $2C_{15}H_{17}N$ + 2HCl + $PtCl_4$ + $2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (L., B.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (A.).

N-[4-Nitro-naphthyl-(1)]-piperidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Piperidin mit 4-Brom-1-nitro-naphthalin (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1387). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

N-β-Naphthyl-piperidin $C_{15}H_{17}N = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit 1.5-Dibrom-pentan in Chloroform (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). Beim Erhitzen von Piperidin mit β-Brom-naphthalin (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1384) oder mit β-Naphthol (ROTH, *B.* **29**, 1175) auf 250—260°. — Prismen (aus Ligroin), Blättchen (aus Alkohol). F: 57—58° (L., B.), 56° (korr.) (R.), 54° (SCH., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff (R.). — $C_{15}H_{17}N$ + HCl. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 214° unter Bräunung (R.). — $C_{15}H_{17}N$ + H_2SO_4 + $3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 105° (R.). — $C_{15}H_{17}N$ + HCl + $AuCl_3$ + $4H_2O$. Dunkel-

gelber Niederschlag. F: 131—132° (R.). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelber Niederschlag (L., B.). — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelb, krystallinisch. F: 188°; leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin (R.).

N-Anthranyl-piperidin $C_{19}H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus 9-Brom-anthracen und Piperidin bei 250—260° (Lellmann, Büttner, *B.* **23**, 1385). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Oxydiert sich rasch an der Luft. — $2C_{19}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag.

N-[Phenanthryl-(9)]-piperidin $C_{19}H_{19}N = C_5H_{10}N \cdot C_{14}H_9$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 9-Brom-phenanthren mit Piperidin auf 250—260° (L., B., *B.* **23**, 1386). — Krystalle (aus Äther). F: 113°. — $2C_{19}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

b) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin, β-Piperidino-äthylalkohol $C_7H_{15}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Piperidin beim Erhitzen mit β-Chlor-äthylalkohol auf 100° (Ladenburg, *B.* **14**, 1877). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Piperidin und Äthylenoxyd im Rohr auf 100° (Roithner, *M.* **15**, 667). Beim Erhitzen von N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin mit verd. Schwefelsäure auf 160° (Marckwald, Frobenius, *B.* **34**, 3557). Entsteht neben anderen Produkten beim Destillieren von Diäthylen-bis-piperidiniumchlorid (Syst. No. 3460) mit 50%iger Kalilauge (Knorr, Hörlein, Roth, *B.* **38**, 3139). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 199° (L., *B.* **14**, 1877; R.). Mischbar mit Wasser (L., *B.* **14**, 1877). — Das Hydrobromid liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Brom erst auf 100°, dann auf 120° N-[β-Brom-vinyl]-piperidin (L., *B.* **17**, 154). N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140—150° N-[β-Jod-äthyl]-piperidin (L., *B.* **15**, 1146). — Hydrochlorid. F: 120° (R.). — $C_7H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: 129—130° (L., *B.* **14**, 1877; Kn., H., R.).

N-[β-Äthoxy-äthyl]-piperidin, Äthyl-[β-piperidino-äthyl]-äther, β-Piperidino-diäthyläther $C_9H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin mit Alkohol, neben größeren Mengen Diäthylen-bis-piperidiniumchlorid (Knorr, Hörlein, Roth, *B.* **38**, 3138, 3141; vgl. a. Marckwald, Frobenius, *B.* **34**, 3558). Beim Erhitzen von salzsaurem N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr (K., H., R., *B.* **38**, 3142). — Öl. Kp_{761}: 196—197° (korr.) (K., H., R.). — $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: ca. 85° (K., H., R.). — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (aus verd. Alkohol). F: 116—117°; sehr leicht löslich in Wasser (K., H., R.).

N-[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-piperidin, [β-Piperidino-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{17}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Piperidin, [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther und 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Marckwald, Frobenius, *B.* **34**, 3555). — Nadeln (aus Ligroin). F: 47—49°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{17}H_{21}ON + H_2Cr_2O_7$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{17}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Erweicht bei 90°, schmilzt bei 100—110° (Zers.). — Pikrat $C_{17}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 160° bis 161°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-piperidin, Benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Benzoylchlorid in Äther (Ladenburg, *B.* **15**, 1143) oder beim Schütteln mit Natronlauge (Pyman, *Soc.* **93**, 1801). — Öl. — $C_{14}H_{19}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 175—176° (P.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{14}H_{19}O_2N + HBr$. Tafeln (aus Alkohol). F: 168—169° (P.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{14}H_{19}O_2N + HI$. Krystalliner Niederschlag (L.). — $C_{14}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{14}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser) (L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (P.).

4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] und Piperidin in heißem Xylol oder beim Erhitzen im Rohr auf 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — F: 61—62°.

Phenylessigsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit Phenylessigsäure und Salzsäure auf dem Wasserbad (Ladenburg, *B.* **14**, 1877). — Öl. Sehr giftig. — $C_{15}H_{21}O_2N + HI$. Prismen. — $C_{15}H_{21}O_2N + HI + 2I$. Braune, grauglänzende Nadeln (aus Alkohol). — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 100°.

Phthalsäure-bis-[β-piperidino-äthylester] $C_{22}H_{32}O_4N_2 = (C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Phthalylchlorid in Äther (PYMAN, *Soc.* **93**, 1805). — Öl. — $C_{22}H_{32}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 190—191°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{22}H_{32}O_4N_2 + 2HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{22}H_{32}O_4N_2 + 2HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{22}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205—206°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 182—183°.

N-[β-Salicoyloxy-äthyl]-piperidin, Salicylsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Salicylsäure und N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin bei 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 188571; *C.* **1907** II, 1468). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 174°.

2-Amino-phenol-[β-piperidino-äthyläther] $C_{13}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther auf Piperidin und nachfolgender Reduktion des Kondensationsprodukts (BAYER & Co., D. R. P. 88502; *Frdl.* **4**, 814). — Verwendung für die Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

2-Äthylamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester], N-Äthyl-anthranilsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure und N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 172447; *C.* **1906** II, 472). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 110°, krystallwasserfrei bei 142—145°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin beim Kochen mit 3-Amino-benzoesäure-äthylester oder beim Erwärmen mit 3-Amino-benzoesäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 170587; *C.* **1906** II, 471). Bei der Reduktion von m.m'-Azobenzoesäure-bis-[β-piperidino-äthylester] mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei ca. 50° (H. F., D. R. P. 172301; *C.* **1906** II, 472). — Krystalle (aus Ligroin). F: 79—80° (H. F., D. R. P. 172301). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 187—189° (H. F., D. R. P. 172301). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H. F., D. R. P. 170587).

4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit 4-Amino-benzoesäure-[β-chloräthylester] im Rohr auf 100—110° (H. F., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). Beim Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und konz. Schwefelsäure auf 90—100° (H. F., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure-äthylester mit N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin auf 200—210° (H. F., D. R. P. 172568; *C.* **1906** II, 473). Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363) oder p.p'-Azobenzoesäure-bis-[β-piperidino-äthylester] (H. F., D. R. P. 180292; *C.* **1907** I, 1365) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure. — Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Methylamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von 4-Methylamino-benzoesäure mit N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin (H. F., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. F: 145—147°.

4-Dimethylamino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzoesäure und konz. Salzsäure unter Einleiten eines Chlorwasserstoffstroms auf 110—115° (H. F., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I. 1365), beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester auf 200—210° (H. F., D. R. P. 172568; *C.* **1906** II, 473), beim Erwärmen mit [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anhydrid auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 180291) oder beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzoylchlorid in Benzol (H. F., D. R. P. 180291). — Krystalle (aus Äther). F: 45° (H. F., D. R. P. 180291). — Hydrochlorid. Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 206—208° (H. F., D. R. P. 180291).

2-Amino-zimtsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Gelbe Blättchen. F: 75° (H. F., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). — Hydrochlorid. F: 82°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-Amino-zimtsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 94° (H. F., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Amino-zimtsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (H. F., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3')-bis-[β-piperidino-äthylester], m.m'-Azobenzoesäure-bis-[β-piperidino-äthylester] $C_{28}H_{36}O_4N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit einem m.m'-Azobenzoesäure-dialkylester (H. F., D. R. P. 172301; *C.* **1906** II, 472). — Orangerote Krystalle. F: 72—74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 3-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester].

Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-piperidino-äthylester], p.p'-Azobenzoesäure-bis-[β-piperidino-äthylester] $C_{28}H_{36}O_4N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Durch Umsetzung von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit dem (nicht näher beschriebenen) p.p'-Azobenzoesäure-dichlorid oder durch Veresterung mit p.p'-Azobenzoesäure (H. F., D. R. P. 180292; *C.* **1907** I, 1365). — Ziegelrote Nädelchen. F: 118—119°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester].

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot (OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{15}H_{22}O_2N \cdot Br$. *B.* Aus N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-piperidin und Methylbromid (PYMAN, *Soc.* **93**, 1802). Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 144—147°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

N-[β-Oxy-propyl]-piperidin, β-Piperidino-isopropylalkohol $C_8H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Piperidin und 1-Chlor-propanol-(2) auf dem Wasserbad (LADENBURG, *B.* **14**, 1880; LAUN, *B.* **17**, 680). — Flüssigkeit. Kp: 194° (LAD., *B.* **14**, 1880; LAUN). D^0: 0,9456; D^{10}: 0,9363 (LAUN). Ziemlich leicht löslich in Wasser (LAD., *B.* **14**, 1880). — Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Brom oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr erst auf 100°, dann auf 120° entsteht N-[β-Brom-propyl]-piperidin (LAUN). Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140—150° N-[β-Jod-propyl]-piperidin, beim Erhitzen auf 170—180° N-Propyl-piperidin (LAD., *B.* **15**, 1145, 1147). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (LAD., *B.* **14**, 2407). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (LAD., *B.* **14**, 2407).

N-[β-Acetoxy-propyl]-piperidin, Essigsäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Oxy-propyl]-piperidin und Acetylchlorid in Äther (LADENBURG, *B.* **14**, 2409; **15**, 1144). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich.

N-[β-Benzoyloxy-propyl]-piperidin, Benzoesäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β-Oxy-propyl]-piperidin und Benzoylchlorid in äther. Lösung (LAUN, *B.* **17**, 681). — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. — Pikrat $C_{15}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelb.

4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_3$. Öl (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 194°.

N-[β-Phenylglykoloyloxy-propyl]-piperidin, Mandelsäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{16}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5] \cdot CH_3$. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von (nicht näher beschriebenem) mandelsaurem N-[β-Oxy-propyl]-piperidin mit Salzsäure (LADENBURG, *B.* **15**, 1143). — $C_{16}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Krystallmasse.

4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-isopropylester] $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-isopropylester] (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). Durch Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure-[β-chlor-isopropylester] mit Piperidin im Rohr auf 100—120° (H. F., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 82°.

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-piperidin, β'-Chlor-β-piperidino-isopropylalkohol („Chlorhydrinpiperidin") $C_8H_{16}ONCl = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Schütteln äquimolekularer Mengen Piperidin und α-Epichlorhydrin in Wasser unterhalb 100° (NIEMILOWICZ, *M.* **15**, 119). — Dickes Öl. — Destilliert bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. Die Lösung in Äther liefert bei längerem Stehenlassen oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad N.N-[β-Oxy-trimethylen]-piperidiniumchlorid(?) (S. 35). Beim Kochen mit Natriumhydroxyd und absol. Äther entsteht γ-Piperidino-propylenoxyd (S. 77). — Hydrochlorid. Säulen. F: 156,5°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{16}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Säulen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 189° (geringe Zersetzung). Ziemlich schwer löslich.

N-Methyl-N-[β-oxy-propyl]-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-[β-Oxy-propyl]-piperidin und Methyljodid; es gibt bei Behandlung mit Silberoxyd die freie Base (LAUN, *B.* **17**, 680). — Die Base liefert bei der Destillation die Verbindung $C_9H_{19}ON$ (s. u.). — Jodid $C_9H_{20}ON\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142°.

Verbindung $C_9H_{19}ON$. Nur als Chloroplatinat isoliert. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Liefert beim Behandeln mit Kali N-Methyl-piperidin (L., *B.* **17**, 681). — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$.

N-[γ-Oxy-propyl]-piperidin, γ-Piperidino-propylalkohol $C_8H_{17}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit γ-Chlor-propylalkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **40**, 425). Beim Destillieren von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid(?)[1]) (Syst. No. 3460) mit starker Kalilauge (G., C., *B.* **40**, 424, 426). — Öl. Kp_{759}: 225—228° (korr.). Ist mit Wasser mischbar; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin. — Hydrochlorid. Hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol + Aceton). F: 153—154°. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. F: 71,5—72,5°.

N-[γ-Methoxy-propyl]-piperidin, Methyl-[γ-piperidino-propyl]-äther $C_9H_{19}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther auf dem Wasserbad (G., C., *B.* **39**, 2886). — Öl. Kp_{766}: 199—203° (korr.). Leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin; reagiert analog beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure. — Chloroaurat. Goldgelbe Platten. F: 68—69°.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin, [γ-Piperidino-propyl]-phenyl-äther $C_{14}H_{21}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin beim Erhitzen mit [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther auf dem Wasserbad (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2388) sowie beim Behandeln mit [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861) oder mit [γ-Jod-propyl]-phenyl-äther (v. BRAUN, *B.* **42**, 2040). — Öl. Kp_{10}: 150° (M.); Kp_{13}: 172° (v. BR.); Kp_{755}: 313° (korr.) (G., ST.). Leicht löslich in verd. Säuren (M.). — Färbt sich an der Luft allmählich gelblich (v. BR.). Liefert mit konz. Salzsäure bei 150° N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin (HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1431). Beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht N-[γ-Brom-propyl]-piperidin (G., ST.). Beim Behandeln mit Bromcyan erhält man N-Cyan-piperidin, [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther und (nicht isoliertes) [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (v. BR.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 178°; leicht löslich in Wasser (M.). Die wäßr. Lösung wirkt stark anästhesierend (M.). — Hydrojodid. F: 183°; schwer löslich in Alkohol und Wasser (v. BR.). — Pikrat $C_{14}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 113° (G., ST.).

N-[γ-Thymoxy-propyl]-piperidin, [γ-Piperidino-propyl]-thymyl-äther $C_{18}H_{29}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und [γ-Brom-propyl]-thymyl-äther (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Öl. Kp_6: 197°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser. Wirkt in wäßr. Lösung stark anästhesierend.

[γ-Piperidino-propyl]-[2-methoxy-phenyl]-äther, Brenzcatechin-methyläther-[γ-piperidino-propyläther] $C_{15}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechin-methyläther-[γ-brom-propyläther] und Piperidin (M., D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Öl. Kp_{10}: 170—173°. Löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. F: 156—157°. Leicht löslich in Wasser. Wirkt stark anästhesierend.

Bis-[γ-piperidino-propyl]-äther, γ.γ'-Dipiperidino-dipropyläther $C_{16}H_{32}ON_2 = (C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Destillieren von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid (?)[1]) (Syst. No. 3460) mit 50%iger Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2881). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd (?) im Vakuum bei mindestens 50° (G., C., *B.* **39**, 2884). — Öl. Kp_{761}: 336—339°. Mischbar mit Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin, beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure N-[γ-Jod-propyl]-piperidin. — $C_{16}H_{32}ON_2 + 2HCl$. Hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol + Aceton). F: 220—221°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135—136°. — $C_{16}H_{32}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 131—132°. — $C_{16}H_{32}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 223—224° (Zers.). — Pikrat. Krystalle (aus Aceton). F: 150—151°.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1430, 2882 Anm.; GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2875, 2882; **40**, 424; DUNLOP, *Soc.* **101** [1912], 1999, 2000; v. BRAUN, *A.* **386** [1912], 297; v. BR., GOLL, *B.* **60** [1927], 339, 340.

4-Amino-zimtsäure-[γ-piperidino-propylester] $C_{17}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Blättchen (aus Ligroin). F: 122° (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich.

Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{25}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{15}H_{24}ON\cdot I$. *B.* Aus N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **42**, 2041). F: 159—160°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Bis-hydroxymethylat des Bis-[γ-piperidino-propyl]-äthers $C_{18}H_{40}O_3N_2 = [C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$. *B.* Das Jodid entsteht aus γ.γ'-Dipiperidino-dipropyläther und Methyljodid in Äther (GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2885). — Dijodid $C_{18}H_{38}ON_2I_2$. Krystalle. F: 165—168°. — $C_{18}H_{38}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 164—165°. — $C_{18}H_{38}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellbraunes Krystallpulver. F: 244° (Zers.).

N.N-Trimethylen-piperidiniumhydroxyd $C_8H_{17}ON =$ $H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}N(OH){<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$. Die früher so aufgefaßte Verbindung ist jetzt bei Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd (Syst. No. 3460) abgehandelt.

N-[δ-Phenoxy-butyl]-piperidin, [δ-Piperidino-butyl]-phenyl-äther $C_{15}H_{23}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen von [δ-Chlor-butyl]-phenyl-äther und Piperidin auf dem Wasserbad (ALBERT, *B.* **42**, 549). — Kp: ca. 316—320°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf ca. 150° N-[δ-Chlor-butyl]-piperidin; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure. — $C_{15}H_{23}ON + HCl$. Nadeln (aus Essigester). F: 156°. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — $C_{15}H_{23}ON + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Ziemlich schwer löslich. — Chloroaurat. Krystalle. F: 121°. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln. F: 138°. — Pikrat $C_{15}H_{23}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 120—121°.

N.N-Tetramethylen-piperidiniumhydroxyd, N.N-Pentamethylen-pyrrolidiniumhydroxyd $C_9H_{19}ON = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}N(OH){<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Man erhält das Chlorid, wenn man salzsaures N-[δ-Chlor-butyl]-piperidin oder N-[ε-Chlor-n-amyl]-pyrrolidin mit Kalilauge versetzt, das Reaktionsgemisch ausäthert und die äther. Lösung auf dem Wasserbad eindampft (A., *B.* **42**, 551, 554). Das Bromid entsteht beim Versetzen von bromwasserstoffsaurem N-[δ-Brom-butyl]-piperidin mit Natronlauge bei Zimmertemperatur (A., *B.* **42**, 552). — Chlorid $C_9H_{18}N\cdot Cl$. Schuppen. Äußerst hygroskopisch. Unlöslich in Äther. — $C_9H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln. F: 246° (Zers.). — $C_9H_{18}N\cdot Cl + 6HgCl_2$. Nadeln. F: 229°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Salzsäure. — Chloroplatinat. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 237°. — Pikrat $C_9H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 232° bis 234° (Zers.).

N-[ε-Menthyloxy-n-amyl]-piperidin, [ε-Piperidino-n-amyl]-menthyl-äther $C_{20}H_{39}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und [ε-Brom-n-amyl]-menthyl-äther (MERCK, D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Gelbliches Öl. Kp_4: 170—172°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 169°. Sehr leicht löslich in Wasser. Wirkt stark anästhesierend.

N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-piperidin, [ε-Piperidino-n-amyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{25}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-äther und Piperidin (M., D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Gelbliches Öl. Kp_3: 172°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. Flockiger Niederschlag. F: 170°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol.

N-[ε-Thymoxy-n-amyl]-piperidin, [ε-Piperidino-n-amyl]-thymyl-äther $C_{20}H_{33}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und [ε-Brom-n-amyl]-thymyl-äther (M., D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861)). — Öl. Kp_3: 200° bis 202°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 99—100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung wirkt anästhesierend.

[ε-Piperidino-n-amyl]-[2-methoxy-phenyl]-äther, Brenzcatechin-methyläther-[ε-piperidino-n-amyläther] $C_{17}H_{27}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechin-methyläther-[ε-brom-n-amyläther] und Piperidin (M., D. R. P. 184968; *C.* **1907** II, 861). — Öl. Kp_5: 190°. — Hydrochlorid. F: 136°. Leicht löslich in Wasser.

N.N-Pentamethylen-piperidiniumhydroxyd, Bis-pentamethylen-ammoniumhydroxyd („Bis-piperidiniumhydroxyd") $C_{10}H_{21}ON =$ $H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}N(OH){<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2 Mol Piperidin und 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan in Chloroform (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4348, 4352). — Beim Behandeln des Bromids mit Silberoxyd und Wasser und nachfolgenden

Destillieren der entstandenen Base erhält man N-δ-Pentenyl-piperidin. Das Bromid liefert bei tagelangem Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 225° im Rohr eine geringe Menge der Verbindung $C_{20}H_{41}N_3$ (s. u.). — Bromid $C_{10}H_{20}N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bis 250°. Ist wenig hygroskopisch. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Wird bei 225° schwarz und schmilzt bei 245° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{20}H_{41}N_3$, vielleicht Bis-[ε-piperidino-n-amyl]-amin $\left[H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\right]_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flüssigkeit. Kp_{22}: 185—187° (v. Br., M., Be., *B.* **39**, 4356). Unlöslich in Wasser. — Reagiert mit Benzoylchlorid und mit Benzolsulfochlorid. — $C_{20}H_{41}N_3 + 3HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen. — $C_{20}H_{41}N_3 + 3HCl + 3AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 170—171°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{20}H_{41}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Roter, krystalliner Niederschlag. F: 229° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Öl. — Hydrojodid. Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 194—196° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907 I**, 1363).

4-Amino-benzoesäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{26}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] (s. o.) (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907 I**, 1363). — Dickes Öl.

Piperidinomethyl-diäthyl-carbinol $C_{11}H_{23}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Chlormethyl-diäthyl-carbinol und Piperidin (Süsskind, *B.* **39**, 226). — Kp_{15}: 112°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-piperidin, 4-Piperidino-phenol-methyläther $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und 1.5-Dibrom-pentan (Scholtz, Wassermann, *B.* **40**, 857). — Krystalle. F: 37°.

N-[5-Brom-2-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}ONBr = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 5-Brom-2-oxy-benzylbromid und 2 Mol Piperidin in Benzol (Auwers, Büttner, *A.* **302**, 145). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol und Ligroin.

N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{15}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und 2 Mol Piperidin in Benzol (Auwers, Büttner, *A.* **302**, 149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5-Dibrom-2.1¹-diacetoxy-1-methyl-benzol (Au., *A.* **332**, 218; Au., Schröter, *A.* **344**, 143). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man N-[3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzyl]-piperidin (Au.).

N-[3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{17}O_2NBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und 3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzylbromid in Äther bei —12° bis —15° (Auwers, *A.* **332**, 218). Aus N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-piperidin beim Behandeln mit Acetylchlorid + Pyridin oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad oder bei entsprechendem Behandeln mit Acetylbromid (Au., *A.* **332**, 219). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—87°. Leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, in warmem Ligroin, Alkohol und Aceton. — $C_{14}H_{17}O_2NBr_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{17}O_2NBr_2 + HBr$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 250°.

N-[3.5-Dibrom-2-benzoyloxy-benzyl]-piperidin $C_{19}H_{19}O_2NBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-piperidin und Benzoylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge oder beim Stehenlassen in Pyridin-Lösung (Auwers, *A.* **332**, 220). Aus 3.5-Dibrom-2-benzoyloxy-benzylbromid und Piperidin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (Au.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Petroläther.

N-[3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{13}ONBr_4 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-benzylbromid beim Behandeln mit 2 Mol Piperidin in Benzol (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 149). — Gelbliches Pulver (aus Benzol). F: 106—108°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eso-Tetrabrom-saligenindiacetat.

N-[2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{13}ONBr_4 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-benzylbromid beim Kochen mit 2 Mol Piperidin in Benzol oder beim Behandeln mit 1 Mol Piperidin und 1 Mol Soda in verd. Alkohol bei

gewöhnlicher Temperatur (Au., Sch., *A.* **344**, 154). — Nadeln (aus Benzol). F: 193°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Alkohol.

N-[2.4.5.6-Tetrabrom-3-acetoxy-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{15}O_2NBr_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2.4.5.6-Tetrabrom-3-oxy-benzyl]-piperidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Au., Sch., *A.* **344**, 155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°.

N-[4-Oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von N-Anisyl-piperidin mit konz. Bromwasserstoffsäure (Königs, Bernhart, *B.* **41**, 499). — Prismen (aus Alkohol oder Essigester). F: ca. 140°. — Das Hydrobromid liefert beim Behandeln mit wasserfreiem Brom N-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-piperidin (s. u.); beim Behandeln mit Bromwasser erhält man 2.4.6-Tribrom-phenol, Piperidin und etwas Formaldehyd. — $C_{12}H_{17}ON + HBr$. Krystallpulver (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: ca. 216°.

N-[4-Methoxy-benzyl]-piperidin, N-Anisyl-piperidin $C_{13}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Anisylchlorid und 2 Mol Piperidin erst unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad (K., B., *B.* **41**, 499). — Öl. Kp_{712}: 283°. — Pikrat. Krystalle. F: ca. 163°.

N-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{15}ONBr_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus Piperidin und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid in Benzol (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 160). Bei Einw. von trocknem Brom auf bromwasserstoffsaures N-[4-Oxy-benzyl]-piperidin (Königs, Bernhart, *B.* **41**, 500). — Gelbes Krystallpulver (aus Methanol). F: ca. 182° (Zers.) (K., B.), 183° (Au., Schr.). Ziemlich schwer löslich in Ligroin und Methanol, leicht in Eisessig und Äther (Au., Schr.); ist nach K., B. sehr schwer löslich in Äther. — Wirkung auf Mäuse und Kaninchen: Hildebrandt, *H.* **43**, 274. — Hydrobromid. Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: ca. 223° (Zers.) (K., B.).

N-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{13}ONBr_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot OH$. *B.* Aus Piperidin und 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid in Benzol (Auwers, Schröter, *A.* **344**, 166). — Schuppen. Schmilzt unscharf bei 185°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-phenol mit Formaldehyd und Piperidin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Auwers, Dombrowski, *A.* **344**, 289). — Rote Nädelchen (aus Ligroin). F: 140° bis 141,5°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-piperidin, Piperidinomethyl-phenyl-carbinol $C_{13}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von ω-Piperidino-acetophenon mit Natrium und Alkohol (Rabe, Schneider, Braasch, *A.* **365**, 379). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67—68°. Kp_{20}: 188° (korr.). Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin. — Sulfat. Nadeln. F: 140°. — Chloroplatinat. Braungelbe Schuppen. F: 194—195°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 135°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Pikrolonat. Orangefarbene Nadeln. F: 163°.

N-Methyl-N-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{14}H_{22}ON \cdot I$. *B.* Aus N-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-piperidin und Methyljodid (R., Sch., B., *A.* **365**, 380). Nadeln (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt unscharf bei 136—137°. Färbt sich an der Luft gelb. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Acetophenon und N-Methyl-piperidin.

N-[4-Oxy-2-methyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen von m-Kresol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (Auwers, Dombrowski, *A.* **344**, 282, 284). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 57°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser; leicht löslich in Säuren, schwer in Alkalilauge. Flüchtig mit Wasserdampf.

CH_3
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot \langle\ \rangle \cdot OH$

N-[3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{16}ONBr_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 3.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Äther oder Benzol (Auwers, Rovaart, *A.* **302**, 103; Au., *A.* **344**, 175). — Blättchen (aus Benzol oder Toluol). F: 159,5—160°; schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig (Au.). — Verhalten beim Kochen mit Eisessig: Au. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man 3.5.6-Tribrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol (Au.).

N-[2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{16}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 2.5.6.1¹-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Benzol (Auwers, Ziegler, *B.* **29**, 2354). — Krystalle (aus Benzol). F: 157° (Au., *A.* **344**, 179). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester und Benzol, schwerer in Ligroin und Alkohol (Au., Z.).

Br CH_3
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot \langle\ \rangle \cdot OH$
Br Br

N-[6-Oxy-3-methyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresol, Piperidin und 40%iger Formaldehyd-Lösung in Alkohol (BAEYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 281, 285). — Blättchen (aus Ligroin). F: 45° (B. & Co.; H.), 46° (AU., D.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf (AU., D.).

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$

N-[2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{16}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5.6.4¹-Tetrabrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol und Piperidin in Benzol oder Äther (AUWERS, *A.* **344**, 186). — Platten (aus Alkohol). F: 116—117°.

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CH_3$

N-[2.5.6-Tribrom-3-acetoxy-4-methyl-benzyl]-piperidin $C_{15}H_{18}O_2NBr_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-benzyl]-piperidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (AU., *A.* **344**, 187). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 92—94°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

N-[4-Oxy-2.3-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 286). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{14}H_{21}ON+HCl$. Krystalle.

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$

N-[4-Oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 287). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98,5°; schwer löslich in Wasser; wenig flüchtig mit Wasserdampf (AU., D.). — Wirkung auf Mäuse: HILDEBRANDT, zit. bei AU., D., *A.* **344**, 298.

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$

N-[3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.3-trimethyl-benzol und Piperidin in Äther (AUWERS, *A.* **344**, 190). — Nadeln (aus Methanol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin und Petroläther, ziemlich schwer in Methanol. — Zersetzt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich unter Bildung von Piperidin. Beim Kochen mit Alkalilauge erhält man 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.6.2'.6'-tetramethyl-diphenylmethan.

N-[3.6-Dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6.1¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Piperidin in Äther (AUWERS, KIPKE, *A.* **344**, 198). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Ist gegen siedende verdünnte Alkalilaugen beständig.

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$

N-[4-Oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 287). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 131,5—132°; sehr schwer löslich in Wasser (AU., D.). — Wirkung auf Mäuse: HILDEBRANDT, zit. bei AU., D., *A.* **344**, 298.

$C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$

N-[3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}ONBr = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 6.2¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Piperidin in Benzol (AUWERS, ERCKLENTZ, *A.* **302**, 122; vgl. AU., KIPKE, *A.* **344**, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82°; leicht löslich (AU., E.). — Liefert beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit verd. Natronlauge 3.3'-Dibrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (AU., K.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 6-Brom-5.2¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (AU., K.).

N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 3.6.2¹-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Benzol (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°; leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, Aceton und Essigsäure (AU., M.). — Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° entsteht 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (AU., M., *B.* **28**, 2908; vgl. AU., KIPKE, *A.* **344**, 220; AU., *A.* **356**, 133). Die gleiche Verbindung erhält man beim Kochen mit Natronlauge, Toluol oder Alkohol (AU., K.). Beim Erhitzen mit Äther im Rohr auf 100° entstehen Dipiperidinomethan und 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (AU., *A.* **356**, 151). N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin liefert beim Kochen mit Eisessig 3.6-Dibrom-5-oxy-2¹-acetoxy-1.2.4-trimethyl-

benzol, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.6-Dibrom-5.2¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol; beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur entsteht N-[3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin (Au., K.). — $C_{14}H_{19}ONBr_2 + HBr$. Nadeln. F: 207—208° (Au., M.). — $C_{14}H_{19}ONBr_2 + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 206°; fast unlöslich in heißem Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig (Au., SENTER, HOF, *B.* **29**, 1128). — $C_{14}H_{19}ONBr_2 + CS_2$. Prismen (aus Eisessig). F: 180—181° (Au., *A.* **356**, 150).

N-[3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{15}H_{21}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol 3.6-Dibrom-2¹-jod-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Benzol (AUWERS, REICHEL, *A.* **334**, 304). — Platten (aus Alkohol). F: 49—51°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Methanol und Alkohol.

N-[3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{16}H_{21}O_2NBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (AUWERS, KIPKE, *A.* **344**, 219). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther.

N-[3.6-Dibrom-4-benzoyloxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{21}H_{23}O_2NBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-piperidin (AUWERS, MARWEDEL, *B.* **28**, 2908). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 136,5—137,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Äther, Alkohol und Ligroin; unlöslich in Alkalilauge.

N-[6-Oxy-3.4-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (HILDEBRANDT, *H.* **43**, 271; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 285). — Prismen oder Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 83—84° (Au., D.), 85° (H.). Schwer löslich in Wasser; leicht flüchtig mit Wasserdampf (Au., D.).

[Formel: $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot$ Benzolring mit CH_3, CH_3, OH]

N-[5-Brom-6-oxy-3.4-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}ONBr = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 6.4¹-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Benzol (AUWERS, KIPKE, *A.* **344**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 6-Brom-5.4¹-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

N-[2-Oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 286). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{14}H_{21}ON + HCl$.

[Formel: $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot$ Benzolring mit HO, CH_3, CH_3]

N-[4.6-Dibrom-2-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Piperidin und 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol (AUWERS, SCHRENK, *A.* **344**, 254). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 91—92°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 4.6-Dibrom-2.1¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

N-[4-Oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117,5—118,5°; schwer löslich in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf (Au., D.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 4.4′-Dioxy-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenylmethan (Au., *B.* **40**, 2528).

[Formel: $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot$ Benzolring mit CH_3, OH, CH_3]

N-[2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}ONBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol 4.6.5¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol und 2 Mol Piperidin in Benzol (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 83; Au., SCHRENK, *A.* **344**, 241). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 134°; leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin (Au., A.). — Liefert beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Natronlauge 2.6.2′.6′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenylmethan (Au., SCH.). Gibt bei Behandlung mit Eisessig bei Zimmertemperatur oder beim Erwärmen mit der halben Gewichtsmenge Acetanhydrid auf dem Wasserbad N-[2.6-Dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin (Au., SCH.). Beim Kochen mit Eisessig oder Acetanhydrid erhält man 4.6-Dibrom-2.5¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Au., SCH.).

N-[2.6-Dibrom-4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin $C_{16}H_{21}O_2NBr_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-

1.3.5-trimethyl-benzol mit Piperidin in Benzol (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 83, 89). Aus N-[2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-piperidin beim Behandeln mit kaltem Eisessig oder beim Erwärmen mit der halben Gewichtsmenge Acetanhydrid auf dem Wasserbad (AU., SCHRENK, *A.* **344**, 242). — Nadeln. F: 122—123°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (AU., A., *A.* **302**, 83).

N-[6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzyl]-piperidin $C_{15}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 288). — Schüppchen (aus verd. Alkohol), Platten (aus Ligroin). F: 69—70°; sehr schwer löslich in Wasser (AU., D.). — Wirkung auf Mäuse: HILDEBRANDT, zit. bei AU., D., *A.* **344**, 298.

H_3C CH_3
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot$ ⟨ ⟩
HO CH_3

N-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzyl]-piperidin $C_{16}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thymol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 278; vgl. AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 282, 288). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (B. & Co.), 149,5° (H.; AU., D.). Unlöslich in Wasser (AU., D.). — Wird nach Verfütterung an Kaninchen als ein Glykuronsäurederivat ausgeschieden (H., *Ar. Pth.* **44**, 286). — Wirkung auf Kaninchen: H.

CH_3
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot OH$
$CH(CH_3)_2$

N-[4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzyl]-piperidin $C_{16}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carvacrol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 288). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 182° (H.), 183° (AU., D.). Unlöslich in Wasser (AU., D.). — Verhalten beim Verfüttern an Kaninchen: H.

$(CH_3)_2CH$
$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot OH$
CH_3

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-piperidiniumhydroxyd, Benzoylderivat der Enolform des ω-Piperidino-acetophenon-hydroxymethylats $C_{21}H_{25}O_3N$ $= C_5H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH{:}C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{21}H_{24}O_2N \cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-N-phenacyl-piperidiniumjodid (S. 43) und Benzoylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge (RABE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 876). Aus warmem Alkohol mit Äther gefällt. F: 146° (Zers.).

N-[3-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-piperidin, 3-Piperidino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2) $C_{15}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2) und Piperidin zuerst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (BAMBERGER, LODTER, *A.* **288**, 123). — Nadeln (aus Ligroin). Riecht beim Erwärmen mit Wasser hyazinthenartig. F: 46—48°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, schwer in Wasser. Reagiert schwach alkalisch. — $C_{15}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Zersetzliche, gelbe Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{15}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

$HO \cdot HC$—CH_2
$C_5H_{10}N \cdot HC$—CH_2

N-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-piperidin, 1-Piperidinomethyl-naphthol-(2) $C_{16}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Naphthol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 100; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 290). Beim Erwärmen von β-Naphthol mit N.N'-Methylen-di-piperidin auf dem Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 90907; *Frdl.* **4**, 101). Beim Erwärmen von β-Naphthol mit Piperidinomethylalkohol in Alkohol auf dem Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 90908; *Frdl.* **4**, 102). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96° (B. & Co.; H.), 92—93° (AU., D.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (AU., D.).

N-[4-Oxy-naphthyl-(1)-methyl]-piperidin, 4-Piperidinomethyl-naphthol-(1) $C_{16}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **44**, 279; AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 289). — Nadeln (aus Aceton). F: 133—134° (AU., D.), 135° (B. & Co.; H.). Unlöslich in Wasser (B. & Co.; AU., D.).

N-[β.γ-Dioxy-propyl]-piperidin, γ-Piperidino-propylenglykol $C_8H_{17}O_2N$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit γ-Chlor-propylenglykol im Rohr auf 100° (ROTH, *B.* **15**, 1150). — Tafeln (aus Aceton). F: 79—80°; Kp_{50}:

200—201° (PYMAN, *Soc.* **93**, 1795); Kp_{195}: 223—227° (R.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Wasser, sehr schwer in absol. Äther (R.). — $C_8H_{17}O_2N + HBr$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (R.). — $C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.).

γ-Piperidino-propylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_2H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Öl. — Hydrochlorid. Nädelchen (aus Alkohol). F: 208° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

γ-Piperidino-propylenglykol-dibenzoat $C_{22}H_{25}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Benzoylieren von γ-Piperidino-propylenglykol nach SCHOTTEN-BAUMANN (PYMAN, *Soc.* **93**, 1801). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{22}H_{25}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Benzol). F: 118—119°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{22}H_{25}O_4N + HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $C_{22}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. F: 162—163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 167—168°.

γ-Piperidino-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{22}H_{23}O_8N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. — Hydrojodid. Gelbe Nädelchen (aus wäßr. Aceton). F: 197—198° (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

γ-Piperidino-propylenglykol-mono-[4-amino-benzoat] $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_2H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Piperidino-propylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

γ-Piperidino-propylenglykol-bis-[4-amino-benzoat] $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Piperidino-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Prismen (aus Methanol). F: 131—133°.

N-Methyl-N-[β.γ-dioxy-propyl]-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}O_3N = C_5H_{10}N(OH)\cdot(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 2-stdg. Erwärmen von N-Methyl-piperidin mit γ-Chlor-propylenglykol auf dem Wasserbad (BIENENTHAL, *B.* **33**, 3502). — Chlorid $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl$. Säulen (aus Alkohol). F: 233—234°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + 5HgCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 206—207°.

N.N-[β-Oxy-trimethylen]-piperidiniumhydroxyd (?) $C_8H_{17}O_2N = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot OH$ (?). *B.* Das Chlorid entsteht aus N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-piperidin (S. 27) bei längerem Stehenlassen oder beim Kochen der äther. Lösung (NIEMILOWICZ, *M.* **15**, 121). — Verhalten des Chlorids beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Wasser auf 100°: N. Beim Erwärmen des Chlorids mit 1 Mol verd. Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht Biolin (S. 80). — Chlorid („Piperidiniumhydrinchlorid"). Hygroskopische Krystalle. F: ca. 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-piperidin, N-Vanillyl-piperidin $C_{13}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Guajakol, Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 288). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99,5° bis 100,5° (AU., D.). — Wirkung auf Mäuse: HILDEBRANDT, zit. bei AU., D., *A.* **344**, 298.

c) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen.

N-Oxymethyl-piperidin, Piperidinomethylalkohol $C_6H_{13}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Formaldehyd und Piperidin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158). — Flüssig. D^{24}: 0,9091 (H., *Bl.* [3] **13**, 158). — Bei der Einw. von Nitromethan entsteht β-Nitro-α.γ-dipiperidino-propan (S. 69) (H., *B.* **38**, 2027). Liefert bei der Kondensation mit Bromnitromethan eine Verbindung vom Schmelzpunkt 49—51° (MAAS, *C.* **1899** I, 179). Mit Dinitromethan erhält man N-[β.β-Dinitro-äthyl]-piperidin (S. 17) (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2038). Beim Erwärmen mit Isonitroso-acetophenon in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad entsteht α-Isonitroso-β-piperidino-propiophenon (S. 44) (D., B., R., *B.* **38**, 2043). Beim Kochen mit Eugenolglykolsäureamid in Alkohol bildet sich Eugenolglykolsäure-piperidinomethylamid (EINHORN, D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281; *Frdl.* **9**, 993). Gibt mit 1 Mol Piperidin Dipiperidinomethan (H., *Bl.* [3] **13**, 158).

Dibenzylamino-piperidino-methan $C_{20}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Piperidinomethylalkohol und Dibenzylamin (H., *Bl.* [3] **13**, 158). — F: 101—102°.

Dipiperidinomethan, N.N'-Methylen-di-piperidin $C_{11}H_{22}N_2 = (C_5H_{10}N)_2CH_2$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus 2 Mol Piperidin und 1 Mol Methylenjodid in Alkohol (SCHMIDT, KÖHLER, *Ar.* **240**, 232). Beim Behandeln von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Formaldehyd (35—40%ige Lösung) bei Zimmertemperatur (SCH., KÖ.) oder bei gelindem Erwärmen (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2586 Anm. 1). Beim Erhitzen von 6 g Polyoxymethylen mit 34 g Piperidin (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 126). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 578) mit Piperidin (KRAUT, *A.* **258**, 109). Aus N-Oxymethyl-piperidin und Piperidin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 158). — Flüssig. Kp: 230° (E.), 230—231° (SCH., KÖ.), 234—235,5° (KR.); Kp: 235°; Kp_{15}: 115° (KN.); Kp_{30}: 131° (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1198). D^{15}: 0,9201 (SCH., KÖ.). $D^{16,5}$: 0,918; D^{24}: 0,9132 (KR.). Riecht pfefferartig (E.). — Wird von verd. Mineralsäuren sofort in Piperidin und Polyoxymethylen zerlegt (E.). Beim Behandeln mit Methyljodid in Alkohol entsteht N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid (SCH., KÖ.). Bei der Einw. von Bromcyan erhält man N-Cyan-piperidin (S. 56) und eine (nicht näher beschriebene) gelbe, zerfließliche, quaternäre Verbindung (v. B., R.). — Die Salze werden durch Wasser in Formaldehyd und Piperidin zersetzt (SCH., KÖ.). — $C_{11}H_{22}N_2 + HI$. Krystalle. F: 123—125° (SCH., KÖ.). — $C_{11}H_{22}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelb, amorph. F: 210—215° (SCH., KÖ.).

Verbindung mit Schwefelkohlenstoff $C_{11}H_{22}N_2 + CS_2$. Sandige, harte Masse. F: 58° (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 128; KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2586 Anm.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (E.).

N-Piperidinomethyl-isovaleriansäureamid $C_{11}H_{22}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isovaleriansäureamid mit Piperidin und wäßr. Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A.* **343**, 270). — Hellgelbes, dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 183°.

N-Piperidinomethyl-diäthylessigsäureamid $C_{12}H_{24}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylessigsäureamid mit Piperidin und wäßr. Formaldehyd-Lösung im Wasserbad (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A.* **343**, 272). — Nädelchen (aus Essigester). F: 125°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Nädelchen (aus Essigester). F: 121°. Löslich in Wasser. — Hydrobromid. Nädelchen (aus Essigester). F: 145°. Löslich in Wasser.

N-Piperidinomethyl-benzamid $C_{13}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von Benzamid mit Piperidin und Formaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (EINHORN, *A.* **343**, 233). Beim Kochen von N-Oxymethyl-benzamid mit Piperidin in Methylalkohol (E.). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 128—129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

N.N'-Bis-piperidinomethyl-dithiooxamid $C_{14}H_{26}N_4S_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot N{:}C(SH) \cdot C(SH){:}N \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei der Kondensation von Piperidin mit Formaldehyd und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Gelbrote Nadeln. F: 143°. Sehr unbeständig; zerfällt leicht in die Komponenten.

N-Piperidinomethyl-diäthylmalonsäurediamid $C_{13}H_{25}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylmalonsäurediamid mit Piperidin und wäßr. Formaldehyd-Lösung, neben viel N.N'-Bis-piperidinomethyl-diäthylmalonsäurediamid (EINHORN, SPRÖNGERTS, *A.* **343**, 275). — Nadeln (aus Aceton + Gasolin). F: 136° bis 141°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

N.N'-Bis-piperidinomethyl-diäthylmalonsäurediamid $C_{19}H_{36}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol + Ligroin). F: 115—119°; leicht löslich in allen organischen Mitteln außer Ligroin (E., SP., *A.* **343**, 276).

N.N'-Bis-piperidinomethyl-harnstoff $C_{13}H_{26}ON_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit Piperidin und wäßr. Formaldehyd-Lösung (E., SP., *A.* **361**, 139). — Nadeln (aus Essigester). F: 136°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Äther und Essigester.

2-Methoxy-4-propenyl-phenoxyessigsäure-piperidinomethylamid, Isoeugenolglykolsäure-piperidinomethylamid $C_{18}H_{26}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH{:}CH \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isoeugenolglykolsäure-bis-oxymethyl-amid (Bd. VI, S. 959) mit Piperidin in alkoh. Lösung (EINHORN, D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281; *Frdl.* **9**, 993). — Krystalle. F: 58—61°. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 164—166°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Wasser.

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure-piperidinomethylamid, Eugenolglykolsäure-piperidinomethylamid $C_{18}H_{26}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure-amid (Bd. VI, S. 967) beim Kochen mit Piperidin und Formaldehyd, mit N-Oxymethyl-piperidin oder mit N.N'-Methylen-di-piperidin in alkoh. Lösung (E., D. R. P. 208255; *C.* **1909** I, 1281; *Frdl.* **9**, 993). Beim Kochen von Eugenolglykolsäure-oxymethylamid (Bd. VI, S. 967) mit Piperidin in alkoh. Lösung (E.). — Krystalle. F: 48—52°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 142—144°. Leicht löslich in Wasser.

N-Piperidinomethyl-salicylamid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Salicylamid mit Piperidin und Formaldehyd in wäßr. Lösung (E., *A.* **343**, 259). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 93—95°. Löslich in Soda-Lösung und Alkalilaugen. Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine orangerote Färbung. — Spaltet leicht Piperidin ab.

N-Piperidinomethyl-mandelsäureamid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Mandelsäureamid mit Piperidin und wäßr. Formaldehyd-Lösung in Alkohol (E., *A.* **361**, 147). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 133—134°. — $C_{14}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°.

N-Jodmethyl-N-äthyl-piperidiniumhydroxyd $C_8H_{18}ONI = C_5H_{10}N(CH_2I)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-Äthyl-piperidin mit 1 Mol Methylenjodid im Rohr auf 80—100° (LADENBURG, *B.* **14**, 1343). — Jodid $C_8H_{17}IN \cdot I$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Schmilzt unter siedendem Wasser. — $C_8H_{17}IN \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). — $2C_8H_{17}IN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle.

N.N'-Bis-[α-piperidino-äthyl]-dithiooxamid $C_{16}H_{30}N_4S_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NC_5H_{10}$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot N:C(SH) \cdot C(SH):N \cdot CH(CH_3) \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin, Acetaldehyd und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Zersetzliche Krystalle. F: 90°. Sehr unbeständig.

N.N'-Bis-[α-piperidino-isoamyl]-dithiooxamid $C_{22}H_{42}N_4S_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_4H_9) \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot NC_5H_{10}$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CH(C_4H_9) \cdot N:C(SH) \cdot C(SH):N \cdot CH(C_4H_9) \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin, Isovaleraldehyd und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025; FRÖLICH, Diss. [Göttingen 1899], S. 27). — Hellgelbe Krystalle. F: 119°. Sehr unbeständig.

N.N'-Benzal-di-piperidin $C_{17}H_{26}N_2 = (C_5H_{10}N)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Mol Benzaldehyd mit 2 Mol Piperidin (LAUN, *B.* **17**, 678; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 130). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 698). — Prismen (aus Aceton). F: 80—81° (LAUN, LACH.), 78—79° (E.). Nicht destillierbar; äußerst löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (E.). — Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser (LAUN). Wird durch Säuren sofort in die Komponenten zerlegt (LAUN).

N.N'-Bis-[α-piperidino-benzyl]-dithiooxamid $C_{26}H_{34}N_4S_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot NC_5H_{10}$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot N:C(SH) \cdot C(SH):N \cdot CH(C_6H_5) \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin, Benzaldehyd und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Hellgelbe Nadeln. F: 110,5°. Sehr unbeständig.

α.α-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon, ω.ω-Dipiperidino-ω-benzyl-acetophenon $C_{25}H_{32}ON_2 = (C_5H_{10}N)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder **α.β-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon, ω-Piperidino-ω-[α-piperidino-benzyl]-acetophenon** $C_{25}H_{32}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. S. 75.

d) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

Piperidinoacetaldehyd $C_7H_{13}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Piperidinoacetaldehyd-diäthylacetal mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure (STOERMER, *B.* **31**, 2542). — Krystalle (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $C_7H_{13}ON + HCl$. Luftbeständige Krystalle. F: 103°. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. F: 109—111°. — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln. F: 121—122°.

N-Acetalyl-piperidin, Piperidinoacetaldehyd-diäthylacetal, Piperidinoacetal $C_{11}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol

Chloracetaldehyd-diäthylacetal; Reinigung über das Ferrocyanid (STOERMER, BURKERT, *B.* **27**, 2016). — Kp: ca. 219—221° (S., B., *B.* **27**, 2017). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung trübt sich bei geringem Erwärmen (S., B., *B.* **28**, 1247). — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$. Zerfließlich (S., B., *B.* **27**, 2017). — $C_{11}H_{23}O_2N + HBr$. Hygroskopisches Pulver (S., B., *B.* **28**, 1247). — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 96° (S., B., *B.* **27**, 2017). — $2C_{11}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 134° (S., B., *B.* **27**, 2017). — Pikrat $C_{11}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 67°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther (S., B., *B.* **28**, 1247).

Piperidinoacetaldoxim $C_7H_{14}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Piperidinoacetaldehyd und Hydroxylamin in schwach saurer Lösung (STOERMER, *B.* **31**, 2542). — Flocken (aus Alkohol + Äther). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Semicarbazon des Piperidinoacetaldehyds $C_8H_{16}ON_4 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 76° (ST., *B.* **31**, 2543).

N-Methyl-N-acetalyl-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid bildet sich aus Piperidinoacetal und Methyljodid unter Kühlung (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1247). — Die freie Base reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch. Liefert bei der Destillation Methyl-[β-allyl-äthyl]-acetalyl-amin (Bd. IV, S. 311). — Jodid $C_{12}H_{26}O_2N\cdot I$. Krystalle. F: 121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

N-Äthyl-N-acetalyl-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{29}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Jodid $C_{13}H_{28}O_2N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Piperidinoacetal und Äthyljodid im Rohr auf 70° (ST., B., *B.* **28**, 1247). — Krystalle (aus Benzol). F: 105°.

N-Acetonyl-piperidin, Piperidinoaceton $C_8H_{15}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Chloraceton in Äther und erwärmt auf dem Wasserbad (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1250). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp: 195—197° (ST., B.). Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb; ist mischbar mit allen üblichen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung trübt sich beim Erwärmen (ST., B.). — Gibt bei der Reduktion mit nascierendem Wasserstoff Piperidin und Isopropylalkohol (STOERMER, DZIMSKI, *B.* **28**, 2220). Bei 24-stdg. Aufbewahren mit wasserfreier Blausäure und nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure bildet sich β-Piperidino-α-oxy-isobuttersäure (S. 65) (ST., D.). — $C_8H_{15}ON + HCl$. Hygroskopische Flocken. Sehr leicht löslich in Alkohol (ST., B.). — $C_8H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 107—108° (ST., B.), 106—107° (SCHMIDT, KNUTTEL, *Ar.* **236**, 597). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther (ST., B.). — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 192—193° (ST., B.), 179—180° (SCH., K.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (ST., B.).

Piperidinoacetoxim $C_8H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$.

a) Präparat von Matthaiopoulos. *B.* Aus Piperidin und Chloracetoxim in Äther (MATTHAIOPOULOS, *B.* **31**, 2398). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 123° und zersetzt sich oberhalb 210°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Hitze.

b) Präparat von Stoermer, Burkert. *B.* Aus Piperidinoaceton und Hydroxylamin (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1251). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Petroläther). F: 104° bis 105°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol, warmem Wasser und warmem Petroläther.

Piperidinoacetonphenylhydrazon $C_{14}H_{21}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidinoaceton und Phenylhydrazin (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1252). — Blaßgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 59—62°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N-acetonyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{19}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N-Methyl-piperidin und Chloraceton unter Kühlung; man führt es mit Goldchlorid in das Chloroaurat über (SCHMIDT, KNUTTEL, *Ar.* **236**, 599). Das Jodid bildet sich aus Piperidinoaceton und Methyljodid unter Kühlung (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1251). — Jodid $C_9H_{18}ON\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (ST., B.). Leicht löslich in Wasser, warmem Alkohol und Chloroform. — $C_9H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 85° (ST., B.), 86° (SCH., K.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in Äther (SCH., K.). — $2C_9H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 218—219° (ST., B.), 197—198° (SCH., K.). Leicht löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther (SCH., K.).

Äthyl-[β-piperidino-äthyl]-keton, β-Piperidino-diäthylketon $C_{10}H_{19}ON = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Äthyl-vinyl-keton in Äther (Blaise, Maire, *C. r.* **142**, 217; *Bl.* [4] **3**, 545). — Flüssigkeit von schwachem Piperidingeruch. Kp_7: 100°; Kp_{11}: 107°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 135°. — Pikrat $C_{10}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

Oxim $C_{10}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 50° (Blaise, Maire, *Bl.* [4] **3**, 546). — $C_{10}H_{20}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 173°.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_4 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Essigester). F: 146° (Blaise, Maire, *Bl.* [4] **3**, 545).

Methyl-[α-piperidino-isopropyl]-keton $C_{10}H_{19}ON = C_5H_{10}N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Trimethyläthylennitrolpiperidin mit verd. Schwefelsäure; man übersättigt mit Kalilauge und destilliert sofort im Dampfstrom (Wallach, *A.* **248**, 173). — Flüssigkeit von schwachem, narkotischem Geruch. Kp: 219—220°. D^{20}: 0,9340. n_D^{20}: 1,4606. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Oxim, Trimethyläthylennitrolpiperidin, Amylennitrolpiperidin $C_{10}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Piperidin mit dimerem Trimethyläthylennitrosat (Bd. I, S. 391) in Alkohol oder Wasser (Wallach, *A.* **241**, 303; **248**, 172). Beim Kochen von Piperidin mit dimerem Trimethyläthylen-nitrosochlorid (Bd. I, S. 140) in Alkohol (Tilden, Forster, *Soc.* **65**, 325). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Äther). Triklin pinakoidal (Krantz, *Z. Kr.* **14**, 468; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 725). F: 96—97° (T., F.), 95—96° (W., *A.* **241**, 304). Unlöslich in Wasser und Natronlauge (W., *A.* **241**, 304). — $2C_{10}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., *A.* **241**, 304).

1-Piperidino-cyclopentylformaldoxim, Methylencyclopentan-nitrolpiperidin $C_{11}H_{20}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:CH}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem dimeren Nitrosochlorid des Methylencyclopentans (Bd. V, S. 65) und alkoh. Piperidin-Lösung (Wallach, *A.* **347**, 327). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°.

Oxim des 1-Piperidino-1-methyl-cyclohexanons-(2), 1-Methyl-cyclohexen-(1)-nitrolpiperidin $C_{12}H_{22}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Aus dem Nitrosat des 1-Methyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 67) und Piperidin (W., *A.* **329**, 370). Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 67) und Piperidin (W., *A.* **359**, 301). — Krystalle (aus Methanol). F: 152—153° (W., *A.* **329**, 370).

1-Piperidino-cyclohexylformaldoxim, Methylencyclohexan-nitrolpiperidin $C_{12}H_{22}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:CH}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Piperidin mit dem Nitrosochlorid des Methylen-cyclohexans (Bd. V, S. 69) in Alkohol (Wallach, *A.* **347**, 336). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127° (W.), 127,5—128° (Faworsky, Borgmann, *B.* **40**, 4868).

Methyl-[1-piperidino-cyclopentyl]-ketoxim, Äthylidencyclopentan-nitrolpiperidin $C_{12}H_{22}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Nitrosochlorid des Äthylidencyclopentans und Piperidin (Wallach, *A.* **365**, 274). — F: 110°.

Oxim des 1-Piperidino-1-methyl-cycloheptanons-(2), 1-Methyl-cyclohepten-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-cycloheptens-(1) (Bd. V, S. 71) und Piperidin in Alkohol (W., *A.* **345**, 143). — Krystalle. F: 107°. Sehr leicht löslich in Ligroin.

Oxim des 1-Piperidino-1-äthyl-cyclohexanons-(2), 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_5H_{10}N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. *B.* Aus Piperidin und dem (nicht näher beschriebenen) Nitrosochlorid des 1-Äthyl-cyclohexens-(1) (W., *A.* **360**, 49). — F: 149°.

Methyl-[1-piperidino-cyclohexyl]-ketoxim, Äthylidencyclohexan-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2 = \frac{CH_3\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Piperidin und dem (nicht näher beschriebenen) Nitrosochlorid des Äthylidencyclohexans (W., *A.* **360**, 45). — Krystalle (aus Methanol). F: 116—117°.

1-Piperidino-3-methyl-cyclohexylformaldoxim, 3-Methyl-1-methylen-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2 = \frac{HO\cdot N:CH}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 —— CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf das (nicht näher beschriebene) Nitrosochlorid des linksdrehenden 3-Methyl-1-methylen-cyclohexans (W., *A.* **347**, 344). — Krystalle. F: 136—137°.

1-Piperidino-4-methyl-cyclohexylformaldoxim, 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2 = \frac{HO\cdot N:CH}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Nitrosochlorid des 4-Methyl-1-methylen-cyclohexans und Piperidin (W., *A.* **347**, 346). — Krystalle. F: 134—135°.

Oxim des 1-Piperidino-1-propyl-cyclohexanons-(2), 1-Propyl-cyclohexen-(1)-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 ——— CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid des 1-Propyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 76) (W., *A.* **360**, 58). — F: 126—128°.

Äthyl-[1-piperidino-cyclohexyl]-ketoxim, Propylidencyclohexan-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{C_2H_5\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid des Propyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 77) (W., *A.* **360**, 56). — Krystalle (aus Methanol). F: 123°.

Methyl-[1-piperidino-3-methyl-cyclohexyl]-ketoxim, 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 —— CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf das (nicht näher beschriebene) Nitrosochlorid des linksdrehenden 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexans (W., *A.* **360**, 52). — F: 100—101°.

Methyl-[1-piperidino-4-methyl-cyclohexyl]-ketoxim, 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch vorsichtige Umsetzung des bei 117—118° schmelzenden Nitrosochlorids des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 78; Ergw. Bd. V, S. 39) mit Piperidin (PERKIN, WALLACH, *A.* **374** [1910], 203; *Soc.* **97** [1910], 1430; vgl. WALLACH, *A.* **360**, 53; **365**, 271). Beim Schmelzen des niedrigerschmelzenden Isomeren (P., W.). — Krystalle (aus Methanol). F: 130—131° (P., W.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch vorsichtige Umsetzung des bei 113° bis 114° schmelzenden Nitrosochlorids des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 78; Ergw. Bd. V, S. 39) mit Piperidin (PERKIN, WALLACH, *A.* **374** [1910], 203; *Soc.* **97** [1910], 1430; vgl. WALLACH, *A.* **360**, 53; **365**, 271). — Krystalle (aus Methanol). F: 119—120° (P., W.). — Gibt beim Schmelzen das höherschmelzende Isomere (P., W.).

Oxim des 3-Piperidino-1.1.3-trimethyl-cyclohexanons-(4), α-Cyclogeraniolen-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 —— C(CH_3)_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid des α-Cyclogeraniolens (Bd. V, S. 79) in Alkohol (WALLACH, *A.* **324**, 103; *C.* **1902** I, 1295). — Krystalle (aus Methanol). F: 136—138°.

Oxim des 3-Piperidino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanons-(2), Pulegen-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{(CH_3)_2CH}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 ——— CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Durch Einw. von Piperidin auf das Nitrosochlorid des Pulegens (Bd. V, S. 80) (W., *A.* **327**, 132; *C.* **1902** I, 1295). — Krystalle (aus Methanol). F: 106—107°.

Oxim des 1-Piperidino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanons-(5) $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2 ——— CH\cdot CH(CH_3)_2}$ oder des **1-Piperidino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanons-(2)** $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 ——— CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2}$, **Apofenchen-nitrolpiperidin.** *B.* Aus dem bei 115° schmelzenden Nitrosochlorid des Apofenchens (Bd. V, S. 80) und Piperidin (W., *A.* **379** [1911], 192; vgl. *A.* **369**, 85). — Krystalle. F: 160—161°;

$[\alpha]_D^{18}$: —142,6° (in Methanol; p = 2); schwer löslich in der Kälte in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln (W., *A.* **379**, 192).

Äthyl-[1-piperidino-3-methyl-cyclohexyl]-ketoxim, 1-Methyl-3-propyliden-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{15}H_{28}ON_2 = \frac{C_2H_5\cdot C(:N\cdot OH)}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 — CH_2}>CH_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-3-propyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 83) und Piperidin (W., *A.* **360**, 61). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 96°.

x.x-Dichlor-p-menthen-(x)-nitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2Cl_2 = C_{10}H_{16}ONCl_2\cdot NC_5H_{10}$ s. bei x.x-Dichlor-p-menthen-(x) (Bd. V, S. 91).

1-Piperidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dinitro-anil] $C_{16}H_{18}O_4N_4 = C_5H_{10}N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich beim Versetzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) und Piperidin in wäßrig-alkoholischer Lösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 376). — $C_{16}H_{18}O_4N_4 + HCl$. Rote Nadeln. F: 126—128° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton, unlöslich in Äther. — $2C_{16}H_{18}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver. F: 179—180° (Zers.).

1-Piperidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-pentamethylenimoniumhydroxyd, 1-Pentamethylenamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-pentamethylenimoniumhydroxyd $C_{15}H_{26}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(OH)(C_5H_{10})$. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz $C_{15}H_{25}N_2\cdot Cl + HgCl_2$. *B.* Beim Versetzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) in methylalkoholischer Lösung mit Piperidin, Salzsäure und Quecksilberchlorid (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 378). — Leicht zersetzliche, gelbe Krystalle. F: 183° (Zers.).

Oxim des 1-Piperidino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Piperidino-carvenon-oxim, α-Terpinennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 — CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und α-Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127) in Alkohol (WALLACH, *A.* **241**, 320). — Krystalle. Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 727). F: 153—154°; unlöslich in Alkalien (W., *A.* **241**, 320). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Carvenon (W., *B.* **40**, 581; *A.* **356**, 222). Das Hydrochlorid liefert bei der trocknen Destillation Carvacrylamin (Bd. XII, S. 1171) (W., *B.* **40**, 582; *A.* **356**, 223).

Oxim des 1-Piperidino-p-menthen-(8⁽⁹⁾)-ons-(2), Limonennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\frac{CH_2 — CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Limonen-α-nitrolpiperidin.***

α) Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]-α-nitrolpiperidin. *B.* Neben [d-Limonen]-β-nitrolpiperidin beim Erwärmen des α-Nitrosochlorids des d-Limonens (Bd. V, S. 135) mit Piperidin und Alkohol; man trennt die beiden Isomeren durch Behandeln mit Petroläther (WALLACH, *A.* **252**, 116). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (W., *A.* **252**, 116; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 726). F: 93—94° (W., *A.* **252**, 116). $[\alpha]_D^{15}$: + 67,8° (Chloroform; p = 3) (W., *A.* **252**, 146). Das Hydrochlorid ist in wäßr. Lösung linksdrehend (W., *A.* **252**, 116).

β) Linksdrehende Form, [l-Limonen]-α-nitrolpiperidin. *B.* Neben [l-Limonen]-β-nitrolpiperidin beim Erwärmen des α-Nitrosochlorids des l-Limonens mit Piperidin und Alkohol; man trennt die Isomeren durch Behandeln mit Petroläther (WALLACH, *A.* **252**, 113). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (W., *A.* **252**, 115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 726). F: 93—94°; sehr leicht löslich in Petroläther, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol (W., *A.* **252**, 115). $[\alpha]_D^{18}$: —67,6° (Chloroform; p = 3) (W., *A.* **252**, 146). Das Hydrochlorid ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (W., *A.* **252**, 116).

γ) Inaktive Form, Dipenten-α-nitrolpiperidin. *B.* Neben Dipenten-β-nitrolpiperidin aus Piperidin und dem α-Nitrosochlorid des Dipentens (Bd. V, S. 139) (WALLACH, *A.* **252**, 124). Aus [d-Limonen]-α-nitrolpiperidin und [l-Limonen]-α-nitrolpiperidin in Petroläther (W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in Petroläther und in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

b) ***Limonen-β-nitrolpiperidin.***

α) Linksdrehende Form, [d-Limonen]-β-nitrolpiperidin. *B.* s. bei [d-Limonen]-α-nitrolpiperidin. — Krystalle. Monoklin sphenoidisch (WALLACH, *A.* **252**, 116; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 727). F: 110—111° (W., *A.* **252**, 116). $[\alpha]_D^{19}$: —60,5° (Chloroform; p = 3) (W., *A.* **252**, 146).

β) Rechtsdrehende Form, [l-Limonen]-β-nitrolpiperidin. *B.* s. bei [l-Limonen]-α-nitrolpiperidin. — Krystalle (aus Petroläther + wenig Methanol). Monoklin sphenoidisch

(WALLACH, *A.* **252**, 115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 727). F: 110—111°; ziemlich schwer löslich in Petroläther und anderen Lösungsmitteln (W., *A.* **252**, 116). $[\alpha]_D^{18}$: +60,2° (Chloroform; p = 3) (W., *A.* **252**, 147). Das Hydrochlorid ist fast inaktiv (W., *A.* **252**, 116).

γ) Inaktive Form, Dipenten-β-nitrolpiperidin. *B.* Neben Dipenten-α-nitrolpiperidin aus Piperidin und dem α-Nitrosochlorid des Dipentens (WALLACH, *A.* **252**, 124). Aus [d-Limonen]-β-nitrolpiperidin und [l-Limonen]-β-nitrolpiperidin in Petroläther (W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Ist löslicher als das Dipenten-α-nitrolpiperidin.

Origanennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot OH$. *B.* Aus Piperidin und Origanennitrosochlorid (Bd. V, S. 140) in Alkohol (PICKLES, *Soc.* **93**, 869). — Nadeln (aus Methanol, Alkohol oder Essigester). F: 198°.

Oxim des 2-Piperidino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Piperidino-pinocamphon-oxim, Pinennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Nitrosopinen beim Erwärmen von Piperidin mit Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153) in Alkohol auf dem Wasserbad (WALLACH, *A.* **245**, 253; GOLUBEW, Ж. **40**, 1016; *C.* **1908** II, 1865). — Krystalle (aus Äther). F: 118—119° (W.). Löslich in Äther (G.). — $C_{15}H_{26}ON_2 + HCl$. Sehr schwer löslich in Wasser (W.).

$HO \cdot N:C \cdot C(CH_3)(NC_5H_{10}) \cdot CH$ / CH_2 / $H_2C \cdot CH$ — $C(CH_3)_2$

α-**Santalen-nitrolpiperidin** $C_{20}H_{34}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C_{15}H_{23}:N \cdot OH$. *B.* Aus α-Santalennitrosochlorid (Bd. V, S. 463) und Piperidin in Benzol (GUERBET, *C. r.* **130**, 1326; *Bl.* [3] **23**, 542). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol.

β-**Santalen-nitrolpiperidin** $C_{20}H_{34}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C_{15}H_{23}:N \cdot OH$.

α) Höherschmelzende Form. *B.* Aus dem bei 106° schmelzenden β-Santalen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 463) und Piperidin in alkoh. Lösung (GUERBET, *C. r.* **130**, 1326; *Bl.* [3] **23**, 542). — F: 104—105°.

β) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem bei 152° schmelzenden β-Santalennitrosochlorid und Piperidin in alkoh. Lösung (GUERBET, *C. r.* **130**, 1326; *Bl.* [3] **23**, 542). — F: 101°.

α-**Caryophyllen-nitrolpiperidin, Humulennitrolpiperidin**[1]) $C_{20}H_{34}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C_{15}H_{23}:N \cdot OH$. *B.* Aus Piperidin und α-Caryophyllen-nitrosat (Bd. V, S. 466) (WALLACH, TUTTLE, *A.* **279**, 392; KREMERS, SCHREINER, JAMES, *C.* **1899** I, 108). Beim Kochen von Piperidin mit Humulen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 462; vgl. Ergw. Bd. V, S. 222) (CHAPMAN, *Soc.* **67**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—143° (W., T.), 141—142° (K., SCH.), 153° (CH., *Soc.* **67**, 62). — $C_{20}H_{34}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (CH., *Soc.* **67**, 781). — $2C_{20}H_{34}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187—189° (Zers.) (CH., *Soc.* **67**, 781).

N.N'-Salicylal-dipiperidin $C_{17}H_{26}ON_2 = (C_5H_{10}N)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Piperidin unter Kühlung (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4498). — Krystalle (aus Äther). F: 86—87°. Färbt sich an der Luft allmählich braun. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Benzoylessigester auf dem Wasserbad 3-Benzoyl-cumarin.

N-Phenacyl-piperidin, ω-Piperidino-acetophenon $C_{13}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Piperidin in Äther, neben wenig N.N-Diphenacylpiperidiniumbromid (RABE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 874; vgl. SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 330). — Öl. Kp_{26}: 180—181° (korr.); färbt sich unter Zersetzung allmählich gelb bis gelbrot; ist mit Wasserdampf flüchtig; schwer löslich in Wasser (R., SCHN., *B.* **41**, 875). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; auf Zusatz von Natronlauge tritt Vertiefung des gelblichen Farbtones ein; die Lösungen in Natriumäthylat-Lösung sind noch intensiver gefärbt; die alkal. Lösungen zersetzen sich leicht (R., SCHN., *B.* **41**, 875). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bildet sich N-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-piperidin (R., SCHN., *A.* **365**, 379). Gibt mit Benzoylchlorid in Benzol ein öliges O-Benzoylderivat (R., SCHN., *B.* **41**, 875). — $C_{13}H_{17}ON + HCl$. Pulver. F: 223°. Sehr leicht löslich in Wasser (R., SCHN., *B.* **41**, 875). — $C_{13}H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHM., v. A.). — $C_{13}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (SCHM., v. A.). — $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 204° bis 205° (SCHM., v. A.).

---

[1]) Zur Identität von Humulen mit α-Caryophyllen vgl. DEUSSEN, *J. pr.* [2] **83**, 483; *A.* **388**, 149; *Z. ang. Ch.* **36**, 348; *J. pr.* [2] **120**, 133; CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 785; **1929**, 359.

N-Methyl-N-phenacyl-piperidiniumhydroxyd, ω-Piperidino-acetophenon-hydroxymethylat $C_{14}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren von ω-Piperidino-acetophenon mit Methyljodid in Alkohol (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 332). — Jodid $C_{14}H_{20}ON\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 185°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (SCHM., v. A.). Wird aus der alkal. Lösung beim Einleiten von Kohlensäure zum größten Teil unverändert gefällt (RABE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 876). Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-β-phenyl-vinyl]-piperidiniumjodid (R., SCHN.). — $C_{14}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129° bis 130° (SCHM., v. A.). — $2C_{14}H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. F: 222° (Zers.); sehr schwer löslich in siedendem Wasser (SCHM., v. A.).

N.N-Diphenacyl-piperidiniumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Das Bromid entsteht in geringer Menge aus ω-Brom-acetophenon und Piperidin in Äther, neben ω-Piperidino-acetophenon (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 333). — Bromid $C_{21}H_{24}O_2N\cdot Br$. Nadeln mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 164°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{21}H_{24}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Amorph. F: 205°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dicyclopentadien-nitrolpiperidin $C_{15}H_{22}ON_2$, Formel I oder II[1]). *B.* Bei kurzem Aufkochen von dimerem Dicyclopentadien-nitrosochlorid (Bd. V, S. 496) mit 2 Mol Piperidin

I. HO·N:C—CH—CH—CH₂ / | CH₂ | >CH / C₅H₁₀N·HC—CH—CH—CH

II. C₅H₁₀N·HC—CH—CH—CH₂ / | CH₂ | >CH / HO·N:C—CH—CH—CH

in Toluol (RULE, *Soc.* **89**, 1343). — Tafeln. F: 157°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{15}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

2-Brom-1-piperidino-inden-(1)-on-(3) $C_{14}H_{14}ONBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NC_5H_{10})}>CBr$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 385) und Piperidin in alkoh. Lösung (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 149). — Hellrote Tafeln. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3'-Brom-x.x'-dinitro-4-piperidino-benzophenon $C_{18}H_{16}O_5N_3Br = (C_5H_{10}N)(NO_2)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4'-Dibrom-x.x'-dinitro-benzophenon oder von 4'-Chlor-3-brom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit Piperidin in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *B.* **37**, 3486). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform.

ω-Piperidino-ω-benzal-acetophenon, α-Piperidino-chalkon $C_{20}H_{21}ON = C_5H_{10}N\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder **ω-[α-Piperidino-benzal]-acetophenon, β-Piperidino-chalkon** $C_{20}H_{21}ON = C_5H_{10}N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und ω-Brom-ω-benzal-acetophenon in absol. Alkohol unter Kühlung, neben α.α- oder α.β-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon (WATSON, *Soc.* **85**, 1322). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°.

Piperidinomethyl-[α-piperidinomethoxy-vinyl]-ketoxim (?) $C_{15}H_{27}O_2N_3 = C_5H_{10}N:CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:CH_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$(?). *B.* Aus Piperidin, Isonitrosoaceton und Formaldehyd in Wasser erst unter Kühlung, dann bei 30—40° (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2043). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Löst sich farblos in verd. Säuren und Alkalilaugen.

Oxim des 1-Piperidino-p-menthanol-(8)-ons-(2), 1-Piperidino-8-oxy-tetrahydrocarvoxim, α-Terpineol-nitrolpiperidin $C_{15}H_{28}O_2N_2 =$

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_5H_{10}N}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) [d-α-Terpineol]-nitrolpiperidin. *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit und Salzsäure auf d-α-Terpineol und Behandeln des entstandenen Nitrosochlorids mit Piperidin (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 531; SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1897**, 9). — Krystalle. F: 154° bis 155° (ST.), 151—152° (SCH. & Co.). $[\alpha]_D^{21}$: +70,4° (Alkohol; p = 6) (ST.).

b) [l-α-Terpineol]-nitrolpiperidin. *B.* Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid des l-α-Terpineols (Bd. VI, S. 58) (WALLACH, *A.* **360**, 90). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 150°.

---

[1]) Zur Konstitution des Dicyclopentadiens vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 223.

c) [dl-α-Terpineol]-nitrolpiperidin. *B.* Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid des dl-α-Terpineols (Bd. VI, S. 60) (WALLACH, *A.* **277**, 121). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Methanol). F: 159—160°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

6-Oxy-3-piperidinomethyl-benzaldehyd $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) und Piperidin in Essigester (BAYER & Co., D. R. P. 121051; *Frdl.* **6**, 1219; *C.* **1901** I, 1394). — Hygroskopisches, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird auf Zusatz von Soda citronengelb, auf Zusatz von Natronlauge gelbrot.

α-Piperidino-4-methoxy-propiophenonoxim, Anetholnitrolpiperidin $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Anetholnitrosochlorid (Bd. VI, S. 569) in Chloroform (SCHMIDT, *Apoth. Ztg.* **19**, 656; *C.* **1904** II, 1038). — Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und verd. Mineralsäuren.

α-Isonitroso-β-piperidino-propiophenon, Piperidinomethyl-benzoyl-ketoxim $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isonitroso-acetophenon und Piperidinomethylalkohol in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2043). — Platten (aus Benzol). F: 134—135° (Zers.). Schwer löslich in Äther und kaltem Benzol; löslich in Säuren und Alkalien. Wird aus der gelben alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt.

ms-[α-Piperidino-benzyl]-acetylaceton $C_{17}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und ms-Benzal-acetylaceton unter Eiskühlung (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1176). — Rhomboeder (aus Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in heißem Petroläther. Zersetzt sich an feuchter Luft oder beim Erwärmen mit Wasser in Piperidin, Benzaldehyd und 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (Bd. VIII, S. 416).

ω-Piperidino-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon, α-Piperidino-4′-methoxy-chalkon $C_{21}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder **4-Methoxy-ω-[α-piperidino-benzal]-acetophenon, β-Piperidino-4′-methoxy-chalkon** $C_{21}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Phenyl-anisoyl-acetylen in Alkohol (WATSON, *Soc.* **85**, 1325). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°.

1-Piperidino-anthrachinon $C_{19}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Nitro-anthrachinon mit Piperidin auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 375; *C.* **1902** II, 1372). — Orangerote Blättchen. F: 115°. Löst sich in Chloroform mit blauroter, in Eisessig mit schwach blauroter Farbe, in verd. Salzsäure farblos und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

8-Nitro-1-piperidino-anthrachinon $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit Piperidin in Pyridin auf 60—70° (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 376; *C.* **1902** II, 1373). — Dunkle Krystalle (aus Pyridin). F: 154°. Löst sich in Chloroform violett, in Eisessig violettrot, in verd. Salzsäure farblos. Die blaßgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit Borsäure kirschrot.

ω-Piperidino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Piperidinoacetyl-brenzcatechin $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und 2 Mol Piperidin in Alkohol (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 288; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 859). — Braungelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 187—188° (D.), 178° (Chem. Fabr. v. H.); zersetzt sich bei 199—205° (MANNICH, HÜBNER, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **21** [1911], 296). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform, schwer in Wasser; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (D.). — $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$. Prismen. F: 250°; schmeckt bitter; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D.). — $C_{13}H_{17}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 189° (D.). — $2C_{13}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D.).

5-Piperidino-1-oxy-anthrachinon $C_{19}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Anthrarufin mit Piperidin und Wasser auf dem Wasserbad (BAYER & Co.,

D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 379; *C.* **1902** II, 1374). — Löslich in alkoh. Natronlauge mit violetter, in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die schwefelsaure Lösung wird auf Zusatz von Borsäure intensiv karmoisinrot.

ω - Piperidino - 2.3.4 - trioxy - acetophenon, ω - Piperidino - gallacetophenon, 4 - Piperidinoacetyl - pyrogallol $C_{13}H_{17}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-gallacetophenon mit Piperidin in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 859). — F: 170°.

e) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure - piperidid, N - Formyl - piperidin $C_6H_{11}ON = C_5H_{10}N \cdot CHO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45). — *B.* Beim Erwärmen von Piperidin mit Chloroform und Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad (AHRENS, *B.* **27**, 2090). Beim Kochen von Piperidin mit Ameisensäure (AUW.). Beim Erhitzen von Piperidin mit Ameisensäureäthylester auf 150° (AUERBACH, R. WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2518) oder mit Formamid auf dem Wasserbad (LACHOWICZ, *M.* **9**, 699). Beim Erhitzen von Oxalsäure-monopiperidid (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 251). — Flüssig. Kp: 222° (WA., LE.; AU., R. WO.), 220—222° (AH.); Kp_{745}: 221,6° (korr.) (LA.); Kp_{14-15}: 108° (WA., LE.). D_4^{19}: 1,0193 (LA.). Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Anilin und Ligroin (LA.). — Wird von konz. Säuren in Piperidin und Ameisensäure gespalten (LA.). Einw. von Phosphorpentachlorid: WA., LE. Physiologische Wirkung: R. WO., E. WO., *B.* **34**, 2410. — $C_6H_{11}ON + HCl$. Zerfließliche Nadeln (WA., LE.; AH.). — $C_6H_{11}ON + HBr$. Zerfließliche Nadeln. F: 103—105° (AH.). — $C_6H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Salzsäure) (AH.). — $C_6H_{11}ON + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (WA., LE.), 147—149° (AH.). Leicht löslich in Alkohol (WA., LE.). — $4C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170° (AH.), 171—172° (WA., LE.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Wasser. — $2C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Feste Masse (AH.).

Thioameisensäure-piperidid, N-Thioformyl-piperidin $C_6H_{11}NS = C_5H_{10}N \cdot CHS$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von N-Formyl-piperidin mit Phosphorpentasulfid in Benzol auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1921). — Hellgelbes Öl, das in der Kältemischung krystallisiert. Kp_{11-12}: 148—149°. — Gibt mit Methyljodid ein Additionsprodukt (Nadeln; F: 119—120°).

Essigsäure-piperidid, N-Acetyl-piperidin $C_7H_{13}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 588). Beim Erhitzen von Piperidin mit der berechneten Menge Essigester auf 200° (AUERBACH, R. WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2519). Aus Piperidin und Acetylchlorid (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 87; SCHOTTEN, *B.* **15**, 426; VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 273). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetessigester auf 200° (AHRENS, *B.* **27**, 2088). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Piperidin mit Acetylurethan in alkoh. Lösung auf 150—155° (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 366). — Flüssig. Kp: 226—227° (WALLACH, *A.* **214**, 238), 226° (AU., WO.); Kp_{750}: 223—224° (Y., C.). D^9: 1,011 (WALLACH). In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser (SCHO.). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Säuren: V., *A.* **345**, 259; V., BL., WALLIS. Beim Einleiten von Chlor in N-Acetyl-piperidin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht eine Verbindung $C_7H_{11}O_2NCl_2$ (BALLY, *B.* **21**, 1775). Einw. von Phosphorpentachlorid: WALLACH. N-Acetyl-piperidin addiert 1 Mol Brom (SCHIFF, *G.* **9**, 333). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Brom Acetylbromid, bromiertes Acetylbromid, 3.5-Dibrompyridin, 3-Brom-pyridin und Pyridin (H.). Wird von heißen Säuren und Alkalilaugen verseift (AH.). Physiologisches Verhalten: R. WOLFFENSTEIN, E. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410. — $C_7H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus verdunstendem Wasser). F: 95°; sehr hygroskopisch (AH.). — $C_7H_{13}ON + HBr$. Zerfließliche Nadeln. F: 131—133° (AH.). — $C_7H_{13}ON + HI$. Zerfließliche Nadeln (AH.). — Chloroaurat. Krystalle. F: 67—68°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (AH.). — $C_7H_{13}ON + HCl + 3HgCl_2$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich (AH.). — $2C_7H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 107—109°; leicht löslich in Wasser (AH.).

Verbindung $C_7H_{11}O_2NCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in N-Acetyl-piperidin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (BALLY, *B.* **21**, 1775). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in heißem Wasser. Gibt an siedende Alkalilauge Chlor, aber keine Essigsäure ab.

Orthoessigsäure-tripiperidid $C_{17}H_{33}N_3 = (C_5H_{10}N)_3C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.1.1-Trichlor-äthan mit überschüssigem Piperidin (Busz, Kekulé, *B.* **20**, 3247). — Flüssig. Kp: 261—263°; Kp_{15}: 133—134°. Zersetzt sich weder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° noch bei mehrtägigem Kochen mit verd. Schwefelsäure. — $C_{17}H_{33}N_3 + 3HCl$. Unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser).

Trichloressigsäure-piperidid, N-Trichloracetyl-piperidin $C_7H_{10}ONCl_3 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen Piperidin und Trichloracetylchlorid in Äther. Lösung (Franchimont, Taverne, *R.* **15**, 70). — Krystalle (aus Äther). F: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester.

Propionsäure-piperidid, N-Propionyl-piperidin $C_8H_{15}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Piperidin mit Propionsäureäthylester auf 250° (Auerbach, R. Wolffenstein, *B.* **32**, 2519). — Flüssig. Kp: 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther. Physiologisches Verhalten: R. W., E. W., *B.* **34**, 2410.

α-Brom-propionsäure-piperidid, N-[α-Brom-propionyl]-piperidin $C_8H_{14}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit α-Brom-propionylbromid in Äther. Lösung (Bischoff, *B.* **31**, 2845). — Krystalle. F: 30°. Kp_{10}: 150—152°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Benzol und Aceton, schwer in Ligroin.

α-Brom-buttersäure-piperidid, N-[α-Brom-butyryl]-piperidin $C_9H_{16}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit α-Brom-butyrylbromid (B., *B.* **31**, 2846). — Krystalle. F: 125—130°. Kp_{25}: 144—146°.

α-Brom-isobuttersäure-piperidid, N-[α-Brom-isobutyryl]-piperidin $C_9H_{16}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Piperidin mit α-Brom-isobutyrylbromid (B., *B.* **31**, 2846). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 121,5—122,5°. Kp_{35}: 147—150°.

Isovaleriansäure-piperidid, N-Isovaleryl-piperidin $C_{10}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und Isovaleriansäure-äthylester (Auerbach, R. Wolffenstein, *B.* **32**, 2519). — Kp: 248° (A., W.). Unlöslich in Wasser (A., W.). Physiologisches Verhalten: R. W., E. W., *B.* **34**, 2410.

α-Brom-isovaleriansäure-piperidid, N-[α-Brom-isovaleryl]-piperidin $C_{10}H_{18}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und α-Brom-isovalerylbromid (Bischoff, *B.* **31**, 2847). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 65°.

Benzoesäure-piperidid, N-Benzoyl-piperidin $C_{12}H_{15}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und Benzoylchlorid (Cahours, *A. ch.* [3] **38**, 87) in Gegenwart von Natronlauge (Schotten, *B.* **17**, 2545; **21**, 2238). — Krystalle. Triklin (Tenne, *B.* **21**, 2238). F: 48° (Sch., *B.* **21**, 2238). Kp: 320—321°; Kp_{25}: 195° (v. Braun, *B.* **36**, 3524). — Wird beim Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung zu δ-Benzamino-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 252) oxydiert (Sch., *B.* **17**, 2545; **21**, 2238; E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 2989 Anm.). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Säuren: Vorländer, Blau, Wallis, *A.* **345**, 274. N-Benzoyl-piperidin gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274), neben geringen Mengen 1.5-Dichlor-pentan und Benzonitril; beim Destillieren des Reaktionsprodukts erhält man ausschließlich 1.5-Dichlor-pentan und Benzonitril (v. B., *B.* **37**, 2916; v. B., Steindorff, *B.* **38**, 2337; Merck, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). Beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid und Destillieren des Reaktionsprodukts erhält man 1.5-Dibrom-pentan und Benzonitril (v. B., *B.* **37**, 3211; v. B., St., *B.* **38**, 2338; Merck, D. R. P. 164365). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Rohr auf 240—250° neben Benzoesäure 3.5-Dibenzyl-pyridin (Syst. No. 3090) und wenig 2.3.5- oder 3.4.5-Tribenzyl-pyridin (Syst. No. 3094) (Rügheimer, *B.* **24**, 2186; **25**, 2421; *A.* **280**, 41). Gibt beim Erhitzen mit Cuminaldehyd im Rohr auf 235—240° neben Cymol und Benzoesäure 3.5-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin und geringe Mengen 3-[4-Isopropyl-benzyl]-pyridin und 2.3.5- oder 3.4.5-Tris-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin (R., Herzfeld, *A.* **280**, 60). Bei Einw. von Natrium auf N-Benzoyl-piperidin in Äther erhält man neben Piperidin und Benzoesäure 1-Benzoyl-dipiperidyl-(4.4') (Syst. No. 3461) und 1.1'-Dibenzoyl-dipiperidyl-(4.4') (Syst. No. 3461) (Ahrens, *B.* **31**, 2279). Physiologisches Verhalten: R. Wolffenstein, E. Wolffenstein, *B.* **34**, 2410.

N-[α-Phenylimino-benzyl]-piperidin, N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-benzamidin $C_{18}H_{20}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mäßigem Erwärmen von N-Benzoyl-piperidin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Behandeln des von Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsprodukts mit Anilin in Chloroform (v. Braun, *B.* **37**, 2679, 2680, 2684). Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und Piperidin (v. B.). — Öl. — Pikrat $C_{18}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 174—175°. — $2C_{18}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 203°.

Benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Aufbewahren von 1 Mol Benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 316) mit 2 Mol Piperidin in Äther (Ley, Krafft, *B.* **40**, 704). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwer löslich in kaltem Ligroin. Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrotbraun, mit alkoh. Kupferacetat-Lösung grün, mit wäßr. Kupferacetat-Lösung dunkelolivgrün.

2-Chlor-benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{15}ON_2Cl = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 337) mit Piperidin in Äther (Werner, Bloch, *B.* **32**, 1981). — Rhomboeder. F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in Säuren und Alkalien.

2-Brom-benzoesäure-piperidid, N-[2-Brom-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{14}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Piperidin und 2-Brom-benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (Schotten, *B.* **21**, 2251). — Dickflüssiges Öl. — Kaliumpermanganat oxydiert zu δ-[2-Brom-benzamino]-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 348).

4-Brom-benzoesäure-piperidid, N-[4-Brom-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{14}ONBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Piperidin und 4-Brom-benzoylchlorid unter Zusatz von Alkalilauge (Schotten, *B.* **21**, 2248). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (Tenne, *B.* **21**, 2249; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 704). F: 95° (Sch.). Löst sich in etwas mehr als 4 Tln. kaltem, leichter in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (Sch.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat δ-[4-Brom-benzamino]-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 354) (Sch.).

2-Nitro-benzoesäure-piperidid, N-[2-Nitro-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Piperidin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (Franchimont, van Rijn, Friedmann, *R.* **26**, 231). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (Jaeger, *R.* **26**, 233; *Z. Kr.* **44**, 571). F: 56° (Fra., v. R., Frie.). D^{15}: 1,345 (Jae.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (Fra., v. R., Frie.).

2-Nitro-benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1 Mol 2-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 375) und 2 Mol Piperidin in Äther (Werner, *B.* **27**, 2849). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

3-Nitro-benzoesäure-piperidid, N-[3-Nitro-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid umd Piperidin in Gegenwart von Alkalilauge (Schotten, *B.* **21**, 2244). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Tenne, *B.* **21**, 2245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 734). F: 83—84° (Sch.), 83° (Franchimont, van Rijn, Friedmann, *R.* **26**, 232). D^{15}: 1,330 (Jaeger, *Z. Kr.* **44**, 573). Sublimiert bei raschem Erhitzen zum Teil unzersetzt (Sch.). Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 3 Tln. Alkohol; ziemlich schwer löslich in alkoholfreiem Äther, viel leichter in Essigester, fast unlöslich in kaltem Wasser (Sch.). — Wird von Kaliumpermanganat zu δ-[3-Nitro-benzamino]-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 383) oxydiert (Sch.; E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 2989 Anm.). Schwefelammonium reduziert zu N-[3-Amino-benzoyl]-piperidin (Sch.).

3-Nitro-benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1 Mol 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 388) und 2 Mol Piperidin in Äther (Werner, *B.* **27**, 2849). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-benzoesäure-piperidid, N-[4-Nitro-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Piperidin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Wasser unter Zusatz von Soda (Franchimont, van Rijn, Friedmann, *R.* **26**, 232). — Gelbliche Krystalle (aus warmem Alkohol oder Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (Jaeger, *R.* **26**, 235; *Z. Kr.* **44**, 572). F: 120,5° (Fra., v. R., Frie.). D^{15}: 1,310 (Jaeger). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser (Fra., v. R., Frie.).

4-Nitro-benzoesäure-piperididoxim $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_5H_{10}N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 399) und Piperidin in äther. Lösung (Werner, *B.* **27**, 2850). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und in Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

2.4-Dinitro-benzoesäure-piperidid, N-[2.4-Dinitro-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Piperidin und 2.4-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol (Franchimont, van Rijn, Friedmann, *R.* **26**, 238). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

3.5 - Dinitro - benzoesäure - piperidid, N - [3.5 - Dinitro - benzoyl] - piperidin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Piperidin und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Benzol (FRA., v. R., FRIE., *R.* **26**, 238). — Schuppen (aus Alkohol). F: 147°.

α.β - Dibrom - β - phenyl - propionsäure - piperidid, α.β - Dibrom - hydrozimtsäure-piperidid $C_{14}H_{17}ONBr_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäure-piperidid (s. u.) und Brom (VORLÄNDER, HERRMANN, *A.* **320**, 92; *C.* **1899** I, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.).

4 - Isopropyl - benzoesäure - piperidid, N - Cuminoyl - piperidin $C_{15}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Piperidin und Cuminsäurechlorid (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 88). — Tafeln.

Zimtsäure - piperidid, N - Cinnamoyl - piperidin $C_{14}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben zimtsaurem Piperidin beim Verreiben von 1 Mol Zimtsäureanhydrid mit 2 Mol Piperidin (HERSTEIN, *B.* **22**, 2265). Aus Zimtsäurechlorid und Piperidin in Benzol (VORLÄNDER, HERRMANN, *A.* **320**, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (HERST.; V., HERRM., *A.* **320**, 92). Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in Salzsäure (HERST.). Addiert Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-piperidid (s. o.) (V., HERRM., *A.* **320**, 92; *C.* **1899** I, 730). Gibt beim Kochen mit Natriummalonester in Alkohol ein Additionsprodukt, das beim Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilauge β-Phenyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure-γ-piperidid (S. 51) liefert (V., HERRM., *A.* **320**, 74, 92; *C.* **1899** I, 730).

Cinnamalessigsäure-piperidid $C_{16}H_{19}ON = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Eine von RIEDEL, *A.* **361**, 104 beim Erhitzen von Cinnamalessigsäure-methylester und Piperidin in Alkohol im Rohr auf 120—160° in äußerst geringer Ausbeute erhaltene Verbindung $C_{16}H_{19}ON$ vom Schmelzpunkt ca. 203° (Zers.) kann nach STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56** [1923], 702 nicht Cinnamalessigsäure-piperidid sein; das wahre, aus Cinnamalessigsäure-chlorid (F: 47°) und Piperidin in äther. Lösung dargestellte Cinnamalessigsäure-piperidid besitzt den Schmelzpunkt 91—92°.

Oxalsäure-monopiperidid, Oxalpiperididsäure $C_7H_{11}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Piperidin mit 1 Mol Oxalester und Verseifen des entstandenen Oxalsäure-äthylester-piperidids mit siedender Natriumäthylat-Lösung (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 247). Bei der Oxydation von N-Cyanacetyl-piperidin (S. 49) mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **27**, 1022; *B.* **26** Ref., 92; *J.* **1892**, 1691). — Prismen oder Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter Zerfall in Kohlendioxyd und N-Formyl-piperidin bei 130—131° (G.), 128—129° (W., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther (W., L.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumpermanganat δ-Oxalamino-n-valeriansäure (Bd. IV, S. 419) (G.). Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgender Destillation des Reaktionsprodukts erhält man Piperidin-N-carbonsäure-chlorid (S. 54) (W., L.).

Oxalsäure - äthylester - piperidid, Oxalpiperididsäure - äthylester $C_9H_{15}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp: 288—290°; Kp_{11}: 158—159° (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 245). Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-amid-piperidid $C_7H_{12}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von Oxalsäure-äthylester-piperidid mit konz. Ammoniak (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 246). — Krystalle (aus heißem Wasser). Monoklin prismatisch (HINTZE, *A.* **237**, 246; *Z. Kr.* **13**, 605; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 724). F: 126—127° (W., L.). Löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol (W., L.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentoxyd Oxalsäure-piperidid-nitril (W., L.).

Oxalsäure-dipiperidid $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Oxalester (WALLACH, KAMENSKY, *A.* **214**, 278; SCHOTTEN, *B.* **15**, 426). — Nadeln (aus Äther). F: 90° (SCH.), 88—89° (W., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCH.), leicht in Chloroform (W., K.). Unlöslich in konz. Alkalilauge (SCH.).

Halborthooxalsäure - dimethylester - dipiperidid, Dipiperidino - methoxy - essigsäure-methylester $C_{14}H_{26}O_3N_2 = (C_5H_{10}N)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Halborthooxalsäure-dimethylester-dichlorid (Bd. II, S. 542) in kaltem Äther (ANSCHÜTZ,

STIEPEL, *A.* **306**, 15) oder Petroläther (LANDER, *Soc.* **85**, 987). — Gelbes Öl. Kp_{30}: 166° (A., ST.); Kp_{15}: 106—109° (L.). Wird durch Wasser leicht zu Methylalkohol und Oxalsäure-piperidid hydrolysiert (L.).

Oxalsäure-piperidid-nitril, Oxalpiperididsäure-nitril, Cyanameisensäure-piperidid, N-Cyanformyl-piperidin $C_7H_{10}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-amid-piperidid mit überschüssigem Phosphorpentoxyd (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 247). — Flüssig. Kp: 264°.

Oxalsäure-nitril-piperididoximacetat, O-Acetyl-cyanameisensäure-piperidid-oxim $C_9H_{13}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot C(CN){:}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Piperidin-salzes des 3-Piperidino-5-oxo-4-oximino-isoxazolins (Syst. No. 4383) mit Barytwasser auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Bariumsalzes des Isonitrosomalonsäure-piperididoxims $HO_2C \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot NC_5H_{10}$ mit Essigsäureanhydrid (WIELAND, GMELIN, *A.* **367**, 93). — Nadeln (aus Gasolin). F: 53—54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Wird beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure in Essigsäure, Blausäure, Kohlendioxyd, Piperidin und Hydroxylamin zerlegt.

Malonsäure-dipiperidid $C_{13}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Kochen von Piperidin mit Malonester (FRANCHIMONT, VAN RIJN, FRIEDMANN, *R.* **26**, 229). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57°.

Malonsäure-piperidid-nitril, Malonpiperididsäure-nitril, Cyanessigsäure-piperidid, N-Cyanacetyl-piperidin $C_8H_{12}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Piperidin und Cyanessigester (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **27**, 225; *B.* **25** Ref., 326). — Prismen (aus Alkohol + wenig Äther). F: 88—89°; löst sich bei 15° in etwa 54 Tln. Wasser, bei 100° in 4—5 Tln. Wasser; sehr schwer löslich in Äther (G., *Atti Accad. Torino* **27**, 225; *B.* **25**, Ref., 326). — Wird von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxalsäure-monopiperidid oxydiert; beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumpermanganat erhält man δ-Oxalamino-n-valeriansäure (Bd. IV, S. 419) (G., *Atti Accad. Torino* **27**, 1022; *B.* **26** Ref., 92).

Bernsteinsäure-dipiperidid $C_{14}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin und Succinylchlorid in wäßriger oder ätherischer Lösung (FRANCHIMONT, VAN RIJN, FRIEDMANN, *R.* **26**, 230). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70°. Löst sich in absol. Salpetersäure unter Bildung von N-Nitro-piperidin.

Phthalsäure-monopiperidid, Phthalpiperididsäure $C_{13}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Phthalpiperididsaures Piperidin entsteht bei Einw. von 2 Mol Piperidin auf 1 Mol Phthalsäureanhydrid in alkoh. Lösung (PIUTTI, *A.* **227**, 198; vgl. R. SCHIFF, *G.* **9**, 334); man erhält es auch aus 1 Mol Piperidin und 1 Mol Phthalsäureanhydrid, neben (nicht näher beschriebenem) saurem phthalsaurem Piperidin (P.). Phthalpiperididsäure entsteht beim Erhitzen von saurem phthalsaurem Piperidin bis auf 200° (P.). — Schweres Öl. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser (P.). — $Cu(C_{13}H_{14}O_3N)_2$ (bei 95°). Hellblauer Niederschlag (P.). — $AgC_{13}H_{14}O_3N$ (bei 90°). Warzen oder Krusten (aus Wasser). Etwas löslich in Wasser (P.). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{13}H_{15}O_3N$. Krystalle (SCH.). F: ca. 150° (P.). Zerfällt bei höherer Temperatur teilweise in Piperidin und Phthalpiperididsäure (P.). Nimmt in Chloroform 4 Atome Brom auf unter Bildung eines in Nadeln krystallisierenden Additionsprodukts (SCH.; P.).

Phthalsäure-dipiperidid $C_{18}H_{24}O_2N_2 = [C_5H_{10}N \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) saurem phthalsaurem Piperidin auf 210° (PIUTTI, *A.* **227**, 197) oder von phthalpiperididsaurem Piperidin mit wasserentziehenden Salzen im Rohr (P.). — Nadeln. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Piperidin und Phthalsäure. Nimmt in äther. Lösung 2 Atome Brom auf unter Bildung einer in Prismen krystallisierenden Verbindung $C_{18}H_{24}O_2N_2Br_2$.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-piperidid, Phenylbernsteinsäure-mono-piperidid vom Schmelzpunkt 95° $C_{15}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid und Piperidin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 144). Aus dem zugehörigen Methylester (F: 109°) (S. 50) durch Verseifung mit Kalilauge (A.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther. — $AgC_{15}H_{18}O_3N$.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-piperidid, Phenylbernsteinsäure-mono-piperidid vom Schmelzpunkt 165° $C_{15}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (F: 97°) (S. 50) durch Verseifung (A., *A.* **354**, 145). — F: 165°. Schwerer löslich als das isomere Monopiperidid vom Schmelzpunkt 95°.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-methylester-β-piperidid, Phenylbernsteinsäure-methylester-piperidid vom Schmelzpunkt 109° $C_{16}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylbernsteinsäure-α-methylester mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Piperidin (A., *A.* **354**, 144; WALTER, Dissert. [Bonn 1907], S. 23). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — Prismen (aus Äther). Monoklin (SACHS, *A.* **354**, 145). F: 109° (A.; W.).

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-methylester-α-piperidid, Phenylbernsteinsäure-methylester-piperidid vom Schmelzpunkt 97° $C_{16}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Phenylbernsteinsäure-methylester-piperidid vom Schmelzpunkt 109° bei Behandlung des Gemisches der aus Phenylbernsteinsäureanhydrid und Methylalkohol entstehenden Phenylbernsteinsäure-monomethylester mit Phosphortrichlorid und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Piperidin (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 145). Beim Erwärmen von Phenylbernsteinsäure-β-methylester mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Piperidin (A.; WALTER, Dissert. [Bonn 1907], S. 23). — F: 97°; leichter löslich in Äther, Methylalkohol und Äthylalkohol als der isomere Ester vom Schmelzpunkt 109° (A.; W.).

β-Phenyl-glutarsäure-monopiperidid $C_{16}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure-α'-piperidid (S. 51) (VORLÄNDER, HERRMANN, *A.* **320**, 93; *C.* **1899** I, 730). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 120°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure β-Phenyl-glutarsäure.

Diphenylmaleinsäure-monopiperidid $C_{21}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{21}H_{21}O_3N$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 g Diphenylmaleinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 532) mit 2,5 g Piperidin und 10 cm³ Alkohol im Rohr auf 100° (GYSAE, *B.* **26**, 2479). Krystalle (aus Essigester). F: 185—186°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Wird beim Behandeln mit Salzsäure sowie beim Erwärmen mit Eisessig in Piperidin und Diphenylmaleinsäureanhydrid gespalten.

β-Truxinsäure-monopiperidid[1]**, „β-Truxillsäure-monopiperidid"** $C_{23}H_{25}O_3N =$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus β-Truxinsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 536) und Piperidin (HERSTEIN, *B.* **22**, 2264). — Nadeln. F: 224°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

β-Truxinsäure-dipiperidid[1]**, „β-Truxillsäure-dipiperidid"** $C_{28}H_{34}O_2N_2 =$ $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \end{matrix}$. *B.* Aus β-Truxinsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 952) und Piperidin in Benzol (HERSTEIN, *B.* **22**, 2264). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

α-Truxillsäure-monopiperidid $C_{23}H_{25}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ HO_2C \cdot HC - CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol der Verbindung $(C_{36}H_{30}O_7)_2$(?) (Bd. IX, S. 953) und 2 Mol Piperidin (H., *B.* **22**, 2263). — Krystallpulver. F: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α-Truxillsäure-methylester-piperidid $C_{24}H_{27}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ CH_3 \cdot O_2C \cdot HC - CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die konzentrierte methylalkoholische Lösung von α-Truxillsäure-monopiperidid (H., *B.* **22**, 2263). — Nadeln (aus Äther). F: 151°.

α-Truxillsäure-dipiperidid $C_{28}H_{34}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ C_5H_{10}N \cdot CO \cdot HC - CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Truxillsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 955) und der berechneten Menge Piperidin (H., *B.* **22**, 2264). — Krystallpulver. F: 259°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° in Piperidin und α-Truxillsäure gespalten. Beständig gegen siedende Alkalien.

γ-Truxillsäure-monopiperidid $C_{23}H_{25}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \\ HO_2C \cdot HC - CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Piperidinsalz entsteht beim Vermischen von γ-Truxillsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 536) mit 2 Mol Piperidin; die Säure wird aus der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung dieses Salzes durch Salzsäure gefällt (H., *B.* **22**, 2262). — Blättchen. F: 261°. Leicht löslich in

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. Bd. IX, S. 951 Anm. 1.

heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Äther. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure (D: 1,125) bei 175° α-Truxillsäure. — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{23}H_{25}O_3N + 3H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). F: 218°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

γ-Truxillsäure-methylester-piperidid $C_{24}H_{27}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10} \\ CH_3\cdot O_2C\cdot HC—CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die konzentrierte methylalkoholische Lösung von γ-Truxillsäure-monopiperidid (H., *B.* **22**, 2262). — Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol). F: 201°. Löslich in warmer Salzsäure.

γ-Truxillsäure-dipiperidid $C_{28}H_{34}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10} \\ C_5H_{10}N\cdot CO\cdot HC—CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1 Mol γ-Truxillsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 957) und 2 Mol Piperidin in Benzol (H., *B.* **22**, 2265). — Nadeln. F: 248°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Spaltung mit Salzsäure (D: 1,125) bei 175° im Rohr α-Truxillsäure und salzsaures Piperidin.

β-Phenyl-propan-α.α.γ-tricarbonsäure-γ-piperidid, β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure-α'-piperidid $C_{17}H_{21}O_5N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht Zimtsäure-piperidid mit Natriummalonester in Alkohol und verseift den entstandenen Ester mit überschüssiger, kalter, konzentrierter Kalilauge (Vorländer, Herrmann, *A.* **320**, 92; *C.* **1899** I, 730). — Prismen (aus Essigester oder Wasser). F: 146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Schmelzen β-Phenyl-glutarsäure-monopiperidid (S. 50).

f) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Kohlensäure.

Piperidin-N-carbonsäure-methylester, Pentamethylencarbamidsäure-methylester $C_7H_{13}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Piperidin mit Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge (Schotten, *B.* **16**, 647). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 201°. Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich.

Verbindung $C_7H_{10}O_4N_2$, wahrscheinlich 5 oder 6-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(1)-methylester $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot C\cdot NO_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. van Dorp, *R.* **23**, 301 Anm. — *B.* Durch Zusatz von Piperidin-N-carbonsäure-methylester zu einer Lösung von Harnstoff in abgerauchter konzentrierter Salpetersäure (Schotten, *B.* **16**, 647). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 102—103° (Sch.). — Gibt mit Brom in essigsaurer Lösung eine bei 130° schmelzende Verbindung (Sch.).

Piperidin-N-carbonsäure-äthylester, Pentamethylencarbamidsäure-äthylester, Pentamethylenurethan („Piperylurethan") $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusatz von Chlorameisensäureäthylester zu Piperidin (Schotten, *B.* **15**, 425). Aus Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) und Piperidin (Bouveault, Bongert, *C. r.* **133**, 104). Aus Äthylphenylcarbonat und Piperidin (Cazeneuve, *Bl.* [3] **25**, 634). — Flüssig. Kp: 211° (Sch., *B.* **15**, 425); Kp_{20}: 103° (Bou., Bon.). Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich (Sch., *B.* **15**, 425). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Brom die Verbindung $C_8H_{13}O_2NBr_2$ (s. u.), mit 2 Mol Brom Piperidin, Pyridin und 3.5-Dibrom-pyridin (Sch., *B.* **16**, 648). Liefert bei Einw. von kalter rauchender Salpetersäure und Erhitzen der entstandenen öligen Säure mit konz. Salzsäure über 100° im Rohr γ-Amino-buttersäure, Äthylchlorid und Kohlensäure; bei Zusatz zu einer Lösung von Harnstoff in abgerauchter konzentrierter Salpetersäure erhält man Nitrodehydropiperylurethan (s. u.) (Sch., *B.* **16**, 643). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder konz. Kalilauge nicht zersetzt; beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf etwa 100° entstehen Piperidin, Kohlensäure und Äthylchlorid (Sch., *B.* **15**, 425).

Verbindung $C_8H_{13}O_2NBr_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Piperidin-N-carbonsäure-äthylester in Eisessig mit 1 Mol Brom (Sch., *B.* **16**, 648). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Gibt schon an kalte Natronlauge Brom ab.

„Nitrodehydropiperylurethan" $C_8H_{12}O_4N_2$, wahrscheinlich 5 oder 6-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(1)-äthylester $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot NO_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. van Dorp, *R.* **23**, 301 Anm. — *B.* Bei Zusatz von Piperidin-N-carbonsäure-äthylester zu einer Lösung von Harnstoff in abgerauchter

konzentrierter Salpetersäure (SCH., *B.* **16**, 644). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 51,5°; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (SCH.). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird Ammoniak abgespalten (SCH.). Gibt mit Brom in Eisessig die Verbindung $C_8H_{13}O_5N_2Br$ (SCH.). Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig oder mit verd. Salzsäure im Rohr auf 160° unverändert (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr über 100° Kohlensäure, Äthylchlorid und Ammoniak (SCH.). Wird von Alkalien schon in der Kälte zersetzt (SCH.).

Verbindung $C_8H_{13}O_5N_2Br$. *B.* Bei Zusatz von Brom zu einer Eisessig-Lösung von Nitrodehydropiperylurethan (SCHOTTEN, *B.* **16**, 646). — Prismen (aus Alkohol). F: 157°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt schon an kalte Alkalien Brom ab.

Piperidin-N-carbonsäure-phenylester, Pentamethylencarbamidsäure-phenylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol Diphenylcarbonat mit 2 Mol Piperidin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1107; vgl. C., *Bl.* [3] **25**, 634). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80°; Kp: 300—301°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (C., M.). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen Piperidinsulfat und p-Phenolsulfonsäure (C., M.; BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **29**, 755). Einw. von Brom: B. DE LA R.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2-chlor-phenylester] $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei Zusatz von 1 Mol Bis-[2-chlor-phenyl]-carbonat zu 2 Mol Piperidin (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **27**, 451). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. Kp_{273}: 148—149°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in 93 vol.-%igem Alkohol bei 19° zu 18%.

Piperidin-N-carbonsäure-[4-chlor-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 451). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. Kp_{23}: 218—219°. Kp: ca. 284—285° (Zers.). Löslich in Wasser, Chloroform und Äther. Löst sich in 93 vol.-%igem Alkohol bei 19° zu 51%.

Piperidin-N-carbonsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2.4.6-trichlor-phenylester] $C_{12}H_{12}O_2NCl_3 = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 752). — Krystalle. F: 75°. Kp_{25}: 227°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

Piperidin-N-carbonsäure-pentachlorphenylester, Pentamethylencarbamidsäure-pentachlorphenylester $C_{12}H_{10}O_2NCl_5 = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_5$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 452). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 123°. Kp_{11}: 259°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Löslich in 93 vol.-%igem Alkohol bei 18° zu 0,47%.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-brom-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2-brom-phenylester] $C_{12}H_{14}O_2NBr = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 752). — Krystalle. F: 63°. Löslich in Ligroin, Chloroform, Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Piperidin-N-carbonsäure-[4-brom-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[4-brom-phenylester] $C_{12}H_{14}O_2NBr = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 753). — Krystalle. F: 66—67°. Kp_{52}: 245°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Piperidin-N-carbonsäure-[2.4.6-tribrom-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2.4.6-tribrom-phenylester] $C_{12}H_{12}O_2NBr_3 = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 753). — Krystalle. F: 60—61°. Kp_{40}: 218°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-nitro-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2-nitro-phenylester] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 753). — Krystalle. F: 77°. Kp_{21}: 226—227° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei Behandlung mit Zinn und siedender Salzsäure 2-Amino-phenol und Piperidin.

Piperidin-N-carbonsäure-[4-nitro-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[4-nitro-phenylester] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 753). — Blaßgelbe Blättchen. F: 94—95°. Kp_{52}: 272°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Piperidin-N-carbonsäure-o-tolylester, Pentamethylencarbamidsäure-o-tolylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 452). — Prismen. F: 32°. Kp_{17}: 193°. Kp: 310° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Piperidin-N-carbonsäure-m-tolylester, Pentamethylencarbamidsäure-m-tolylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 452). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. $Kp_{10,7}$: 195°. Löslich in 93 vol.-%igem Alkohol bei 20° zu 19%. Löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton.

Piperidin-N-carbonsäure-p-tolylester, Pentamethylencarbamidsäure-p-tolylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 453). — Nadeln. F: 85°. Kp_{15}: 201°; Kp: 320° (Zers.). Löslich in 93 vol.-%igem Alkohol bei 16° zu 5,1%.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-brom-4-methyl-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-[2-brom-4-methyl-phenylester] $C_{13}H_{16}O_2NBr = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 754). — Krystalle. F: 75—76°. Kp_{34}: 262°.

Piperidin-N-carbonsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Pentamethylencarbamidsäure-thymylester $C_{16}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (B. DE LA R., *Bl.* [3] **27**, 453). — Flüssig. Im Vakuum destillierbar.

Piperidin-N-carbonsäure-β-naphthylester, Pentamethylencarbamidsäure-β-naphthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Piperidin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1108; *Bl.* [3] **19**, 82). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-oxy-phenylester], Brenzcatechinmonokohlensäure-piperidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Brenzcatechincarbonat (Bd. XIX, S. 112) und Piperidin (EINHORN, LINDENBERG, *A.* **300**, 147; Höchster Farbw., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Nadeln. F: 121° (EI., L.), 122° (Hö. F.). Riecht pfefferminzartig (EI., L.).

Piperidin-N-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacolkohlensäure-piperidid $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) und 2 Mol Piperidin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1108; *Bl.* [3] **19**, 81). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 44°. Kp: gegen 330°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Piperidin-N-carbonsäure-[3-oxy-phenylester], Resorcinmonokohlensäure-piperidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben Resorcindikohlensäure-dipiperidid aus polymerem Resorcincarbonat (Bd. VI, S. 813) und Piperidin (EINHORN, LINDENBERG, *A.* **300**, 153). — Prismen (aus Äther-Ligroin). F: 107°. Löslich in Alkalien.

Resorcindikohlensäure-dipiperidid $C_{18}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Neben Resorcinmonokohlensäure-piperidid aus polymerem Resorcincarbonat und Piperidin (EI., L., *A.* **300**, 153). — Tafeln (aus Äther und einigen Tropfen Alkohol). F: 122°. Unlöslich in Alkalien.

Piperidin-N-carbonsäure-[4-oxy-phenylester], Hydrochinonmonokohlensäure-piperidid $C_{12}H_{15}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus polymerem Hydrochinoncarbonat (Bd. VI, S. 843) und Piperidin in Benzol, neben einer in Alkalilauge unlöslichen Verbindung (F: 235°), die wahrscheinlich Hydrochinondikohlensäure-dipiperidid ist (EI., L., *A.* **300**, 155). — Krystallwarzen (aus Alkohol oder Äther und wenigen Tropfen Essigester). F: 270°. Löslich in Alkalilauge, durch Salzsäure wieder ausfällbar.

Piperidin-N-carbonsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolkohlensäure-piperidid $C_{16}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Eugenolcarbonat und 2 Mol Piperidin (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **27**, 453). — Plättchen (aus Alkohol). F: 93,5—94°. Kp_{18}: 239°.

Piperidin-N-carbonsäure-[2.3-dioxy-phenylester], Pyrogallol-1-kohlensäure-piperidid $C_{12}H_{15}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Piperidin und Pyrogallolcarbonat $HO \cdot C_6H_3 <^{O}_{O}> CO$ (Bd. XIX, S. 200) (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 109). — Nadeln (aus Essigester). F: 161°. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Piperidin-N-carbonsäure-chlorid, Pentamethylencarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-piperidid $C_6H_{10}ONCl = C_5H_{10}N\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Oxalsäuremonopiperidid mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform und Destillieren des Reaktionsprodukts (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 249). — Flüssig. Kp: 237—238°; Kp_{13-14}: 112—114°. — Wird von kaltem Wasser sehr langsam in Piperidin, Kohlensäure und Salzsäure gespalten.

Piperidin-N-carbonsäure-amid, N.N-Pentamethylen-harnstoff („Piperylharnstoff") $C_6H_{12}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumcyanat und Piperidinsulfat (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 84). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Piperidin mit Acetylurethan in Alkohol auf 150—155° (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 366). Aus Harnstoff und überschüssigem Piperidin im Rohr bei 170° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 22). Beim Erwärmen von N-Cyan-piperidin mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SLOSSON, *Am.* **29**, 302). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 301), 105—107° (Y., CL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in Petroläther (Y., CL.). Löst sich in konz. Salpetersäure unter Bildung von N-Nitro-piperidin (FR., KL.). Das Acetylderivat bildet Nadeln (aus Petroläther), schmilzt bei 107,5—109° und ist sehr hygroskopisch (Y., CL.). — $C_6H_{12}ON_2 + HNO_3$. F: 67° (FR., KL.).

N-Methyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_7H_{14}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Methylisocyanat (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 85). — Nadeln (aus Alkohol).

N-Äthyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_8H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Äthylisocyanat (CA., *A. ch.* [3] **38**, 86). — Nadeln (aus Alkohol).

N-d-Fenchelyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{16}H_{28}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Fenchelyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 15) durch Einw. von Piperidin (WALLACH, *A.* **369**, 81). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°.

N-l-Menthyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{16}H_{30}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 25) und Piperidin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. $[\alpha]_D$: —81,2° (Chloroform; c = 2), —78,2° (Pyridin; c = 2), —86,4° (Alkohol; c = 2,5).

N-α-Camphyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{16}H_{28}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Camphyl-isocyanat (Bd. XII, S. 41) und Piperidin in Benzol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 737). — Blättchen (aus Benzol + Petroleum). F: 118°.

N-d-Bornyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{16}H_{28}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus [d-Bornyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 49) und Piperidin in Benzol (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: +40° (Alkohol; c = 0,7).

N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Piperidin (GEBHARDT, *B.* **17**, 3040). Bei Zusatz von 2 Mol trocknem Anilin zu einer Lösung von 1 Mol Piperidin-N-carbonsäure-chlorid in trocknem Äther (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 250). Beim Kochen von Carbanilsäurephenylester mit Piperidin (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 144). Beim Kochen von Carbanilid mit überschüssigem Piperidin (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **29**, 410). Aus 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin (Syst. No. 4298) und Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 119). — Prismen (aus Alkohol). F: 168° (G.), 170—171° (RU.), 171—172° (W., L.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (G.). — Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von Chlor salzsaures Piperidin, 2.3.4.5-Tetrachlor-anilin und N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). Bei der Einw. von Brom auf die siedende Eisessig-Lösung erhält man bromwasserstoffsaures Piperidin, 2.4.6-Tribrom-anilin und N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° Piperidinsulfat, Kohlensäure und Sulfanilsäure; bei der Einw. von Salpetersäure erhält man 4-Nitro-anilin und Kohlensäure (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 24).

N-[3-Chlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{15}ON_2Cl = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-harnstoff mit überschüssigem Piperidin im Rohr auf 170° (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 22). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 149,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{15}ON_2Cl = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog dem N-[3-Chlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 22). — Nadeln. F: 173—174°; sublimiert bei dieser Temperatur ohne Zersetzung.

Löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{13}ON_2Cl_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). — Nadeln. Sublimiert gegen 275—280°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

N-[3-Brom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{15}ON_2Br$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-harnstoff mit überschüssigem Piperidin im Rohr auf 170° (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 22). — Blättchen. F: 157°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Ligroin.

N-[4-Brom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{15}ON_2Br$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog dem N-[3-Brom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). — Blättchen. F: 188°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{13}ON_2Br_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brom auf N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff in siedendem Eisessig (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). — Nadeln (aus Eisessig). Sublimiert gegen 260°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{12}H_{15}O_3N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff mit überschüssigem Piperidin im Rohr auf 170° (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 410). — Hellgelbe Krystalle. F: 157°; leicht löslich in Alkohol (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 410). — Gibt bei der Einw. von Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin, Kohlensäure und Piperidin (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 24).

N-o-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff mit überschüssigem Piperidin im Rohr auf 170° (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 410). — Krystalle. F: 113°. Leicht löslich in Alkohol.

N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem N-o-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **29**, 410). — F: 143°. Löslich in Alkohol.

N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{13}H_{17}O_3N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Analog dem N-o-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff (B. DE LA R., *Bl.* [3] **31**, 23). — Blaßgelbe Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol.

N-Benzyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus rohem Benzylcarbamidsäurechlorid (erhalten durch Überleiten von Phosgen über geschmolzenes salzsaures Benzylamin) und Piperidin in Alkohol (KÜHN, RIESENFELD, *B.* **24**, 3818). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102°.

N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-harnstoff („Dipiperidylharnstoff") $C_{11}H_{20}ON_2$ = $(C_5H_{10}N)_2CO$. *B.* Aus 2 Mol Piperidin und 1 Mol Piperidin-N-carbonsäure-chlorid in Alkohol (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 250). Bei Zusatz einer Lösung von Phosgen in Toluol zu einer Lösung von N-[2-Acetamino-benzyl]-piperidin oder von N-[4-Acetamino-benzyl]-piperidin in Chloroform, neben 2 bezw. 4-Acetamino-benzylchlorid (KÜHN, *B.* **33**, 2900). — Krystallinisch. F: 42—43°; Kp: 296—298°; Kp_{15}: 160°; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Säuren (W., L.). — Wird bei der Hydrolyse mit kochender Natronlauge in Piperidin und Kohlensäure zerlegt (K.).

N.N-Pentamethylen-N'-phenäthyliden-harnstoff bezw. **N.N-Pentamethylen-N'-styryl-harnstoff** $C_{14}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Styrylisocyanat (Bd. XII, S. 1188) und Piperidin in Benzol (FORSTER, *Soc.* **95**, 439). — Warzen (aus Benzol). F: 140°. Löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Petroläther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

N.N-Pentamethylen-N'-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{16}H_{26}O_2N_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot HC<\overset{OC}{|}>C_8H_{14}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat (Bd. XIV, S. 16) und Piperidin

in Benzol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 119). — Durchsichtige Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 181°, die an der Luft innerhalb von 24 Stdn. undurchsichtig werden und dann bei 186° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und heißem Benzol. $[\alpha]_D$: +40,1° (Chloroform; c = 2).

O.N-Diphenyl-N'.N'-pentamethylen-isoharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot C(O\cdot C_6H_5)$: $N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (Bd. XII, S. 446) und Piperidin (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 983). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86°.

N-Phenyl-O-[4-brom-phenyl]-N'.N'-pentamethylen-isoharnstoff $C_{18}H_{19}ON_2Br = C_5H_{10}N\cdot C(O\cdot C_6H_4Br):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-[4-brom-phenylester]-chlorid-anil und Piperidin (H., M., *B.* **28**, 984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°.

Piperidin-N-carbonsäure-nitril, N-Cyan-piperidin, Pentamethylencyanamid $C_6H_{10}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf N-Chlor-piperidin in Alkohol (SLOSSON, *Am.* **29**, 302). Bei der Einw. von 1 Mol Bromcyan auf 2 Mol Piperidin in Äther (WALLACH, *B.* **32**, 1873) oder in Essigester bei 5° (MCKEE, *Am.* **36**, 213). Entsteht ferner bei der Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-piperidin in Äther (v. BRAUN, *B.* **33**, 2735), auf N-Äthyl-piperidin, N-Propyl-piperidin, N-[γ-Phenoxy-propyl]-piperidin, N-[γ-Phthalimido-propyl]-piperidin (v. B., *B.* **42**, 2035, 2041), auf Dipiperidinomethan (v. B., RÖVER, *B.* **36**, 1198), auf Piperidinoacetonitril (v. B., *B.* **41**, 2117; **42**, 2056) oder auf β-Piperidinopropionsäure-äthylester (v. B., *B.* **42**, 2050). — Öl. Kp_{10}: 102° (W.); Kp_{12}: 105° (v. B., Rö.); Kp_{30}: 122—124° (S.). Unlöslich in Wasser (S.). — Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure N.N-Pentamethylen-harnstoff (S.). Gibt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff und alkoh. Ammoniak N.N-Pentamethylen-thioharnstoff (W.). Liefert bei Einw. von salzsaurem Anilin N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-guanidin, bei Einw. von bromwasserstoffsaurem Piperidin N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-guanidin (v. B., *B.* **42**, 2038).

N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-guanidin $C_{12}H_{17}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Cyan-piperidin und salzsaurem Anilin (v. B., *B.* **42**, 2039). — Undeutlich krystallinische Masse. — $2C_{12}H_{17}N_3+2HCl+PtCl_4$. Orangerot. F: 195°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: etwa 107°.

N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-guanidin $C_{13}H_{19}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Cyan-piperidin mit salzsaurem p-Toluidin auf 160° (v. B., *B.* **42**, 2039). — F: 115°. Mäßig löslich in Äther, schwer in Ligroin. — $2C_{13}H_{19}N_3+2HCl+PtCl_4$. F: 205° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{19}N_3+C_6H_3O_7N_3$. F: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-guanidin $C_{11}H_{21}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erwärmen von N-Cyan-piperidin mit bromwasserstoffsaurem Piperidin (v. B., *B.* **42**, 2039). Bei allmählichem Zusatz von Bromcyan zu einem geringen Überschuß von Piperidin (v. B., *B.* **42**, 2040). — Flüssig. Kp_{12}: 175—177°. — $2C_{11}H_{21}N_3+2HCl+PtCl_4$. F: 192° (bei langsamem Erwärmen), etwas unterhalb von 200° (bei schnellem Erwärmen). Kaum löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{21}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

N-Phenyl-N'.N';N''.N''-bis-pentamethylen-guanidin $C_{17}H_{25}N_3 = C_5H_{10}N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 1 Mol Phenylisocyaniddichlorid (Bd. XII, S. 447) und 4 Mol Piperidin in Äther (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 983). — Säulen (aus Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Leicht löslich in Säuren und daraus durch Natronlauge unverändert fällbar.

N.N-Pentamethylen-N'-guanyl-guanidin, ω.ω-Pentamethylen-biguanid („Piperylbiguanid") $C_7H_{15}N_5 = C_5H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Als Kupfersalz bei mehrtägigem Aufbewahren von Piperidin und Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) in Wasser bei Gegenwart von Kupfersulfat (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **24**, 900). — Nadeln. F: ca. 163°; leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, in Äther und Benzol; schwer löslich in Natronlauge (B., S., *B.* **24**, 905). — Starke Base (B., S., *B.* **24**, 905; **25**, 526). — Gibt beim Aufbewahren mit Chloroform und Kaliumhydroxyd 2-Amino-4-piperidino-1.3.5-triazin (Syst. No. 3990); dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des Sulfats mit trocknem Natriumformiat auf 160° (B., S., *B.* **25**, 529, 532). — $Cu(C_7H_{14}N_5)_2$. Rotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich

leicht in kochendem Alkohol, Aceton und Amylalkohol (B., S., *B.* **24**, 904). — $C_7H_{15}N_5$ + 2HCl. Nadeln. F: 217°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (B., S., *B.* **24**, 906). — $2C_7H_{15}N_5 + H_2SO_4$ + aq. Prismen (aus Alkohol). F: 219°; sehr leicht löslich in Wasser (B., S., *B.* **24**, 907). — $C_7H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 1^3/_4H_2O$. Nadeln. F: 173°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., S., *B.* **24**, 906). — Acetat. F: 193° (B., S., *B.* **25**, 533). — $Cu(C_7H_{14}N_5)_2 + H_2SO_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem Wasser in Kupferoxyd und $2C_7H_{15}N_5 + H_2SO_4$ gespalten (B., S., *B.* **24**, 904). — $C_7H_{15}N_5 + 2HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (B., S., *B.* **24**, 907). — $C_7H_{15}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 252°; leicht löslich in Wasser (B., S., *B.* **24**, 907).

Piperidin - N - thiocarbonsäure - amid, N.N - Pentamethylen - thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Cyan-piperidin und Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — F: 128°.

N-Methyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3040). — Prismen (aus Alkohol). F: 125° (G.), 129° (HECHT, *B.* **23**, 287). Sehr leicht löslich in Alkohol (G.).

N-Äthyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und Piperidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* **55**, 624). — Krystallinisch. F: 44—46,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

N-Propyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylsenföl und Piperidin in Alkohol (HECHT, *B.* **25**, 816). — Krystalle (aus Alkohol). Tetragonal (HAUSHOFER, *B.* **25**, 816). F: 75°. Sehr leicht löslich in fast allen organischen Mitteln, schwer in kaltem Petroläther.

N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{10}H_{20}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Piperidin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 62). — Krystalle. F: 114°. $[\alpha]_D^{20}$: +64,1° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{20}$: +30,3° (Chloroform; c = 2) (U., *Ar.* **242**, 75).

N-Allyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_9H_{16}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Piperidin und Allylsenföl (AVENARIUS, *B.* **24**, 262). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-[β-Chlor-allyl]-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_9H_{15}N_2ClS = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl und Piperidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* **79**, 559). — Platten (aus Alkohol). F: 146,5—147,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3039) in Äther (BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 228). Beim Kochen von N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid (S. 59) mit Anilin in Alkohol (FROMM, *B.* **42**, 1951). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 99° (HECHT, *B.* **23**, 288), 103—104° (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **53**, 558). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol (G.). — Liefert beim Kochen mit Anilin Piperidin und Thiocarbanilid (G.).

N-o-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3040). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°.

N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und p-Tolylsenföl (G., *B.* **17**, 3040). — Prismen oder Nadeln. F: 132°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

N-Benzyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und Benzylsenföl in Alkohol (DIXON, *Soc.* **59**, 568). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thioharnstoff $C_{11}H_{20}N_2S = (C_5H_{10}N)_2CS$. *B.* Neben piperidin-N-dithiocarbonsaurem Piperidin beim Erhitzen von N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid (S. 59) und Piperidin auf 120° (FROMM, *B.* **42**, 1950) oder beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid (Bd. XII, S. 422) und Piperidin auf 110° (FR., *B.* **42**, 1953). — Blättchen (aus Alkohol). F: 58°.

N.N-Pentamethylen-N'-[campheryl-(3)]-thioharnstoff $C_{16}H_{26}ON_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot HC\langle{}^{OC}_{|}\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-senföl und Piperidin in Benzol (FORSTER,

JACKSON, *Soc.* **91**, 1886). — Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Benzol und Aceton, schwer in Methylalkohol, Essigester und Petroläther. $[\alpha]_D$: +26,6° (Chloroform; c = 1).

N.N-Pentamethylen-N'-acetyl-thioharnstoff $C_8H_{14}ON_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N.N-Pentamethylen-thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 340). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Petroläther.

N.N-Pentamethylen-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{13}H_{16}ON_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und Benzoylisothiocyanat (Bd. IX, S. 222) in Benzol (DIXON, *Soc.* **55**, 623). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N-Pentamethylen-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N.N-Pentamethylen-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, α.α-Pentamethylen-monothioallophansäuremethylester[1]) $C_8H_{14}O_2N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) (DORAN, *Soc.* **79**, 911). — F: 97°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N-Pentamethylen-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N.N-Pentamethylen-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, α.α-Pentamethylen-monothioallophansäureäthylester[1]) $C_9H_{16}O_2N_2S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus Piperidin und Carbäthoxythiocarbimid (DORAN, *Soc.* **69**, 332). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99—99,5°. Schwer löslich in Petroläther, mäßig in Benzol, sehr leicht in Äther und Chloroform.

[Diphenylen-(4.4')]-bis-[ω.ω-pentamethylen-thioharnstoff] $C_{24}H_{30}N_4S_2 = [C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4—]_2$. *B.* Aus [Diphenylen-(4.4')]-di-senföl (Bd. XIII, S. 230) und Piperidin (JAFFÉ, *B.* **27**, 1561). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°.

1-Phenyl-4.4-pentamethylen-thiosemicarbazid $C_{12}H_{17}N_3S = C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin und Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure (BUSCH, RIDDER, *B.* **30**, 849). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

Piperidin-N-dithiocarbonsäure, Pentamethylendithiocarbamidsäure $C_6H_{11}NS_2 = C_5H_{10}N\cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Piperidin in Schwefelkohlenstoff und überschüssigem alkoholischem Ammoniak (LOSANITSCH, *B.* **40**, 2974). Das Phenylhydrazinsalz bildet sich aus Piperidin, Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin in Alkohol (Lo., *B.* **40**, 2976). Das Piperidinsalz wird erhalten durch Eintragen von Schwefelkohlenstoff in Piperidin (CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 88). Beim Kochen von Piperidin-N-oxyd mit Schwefelkohlenstoff in Äther (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2689). Neben N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thioharnstoff beim Erhitzen von N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid (S. 59) mit Piperidin auf 120° (FROMM, *B.* **42**, 1950) oder beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid (Bd. XII, S. 422) mit Piperidin auf 110° (F., *B.* **42**, 1953). — Das Piperidinsalz gibt mit alkoh. Jod-Lösung N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 129). — $NH_4C_6H_{10}NS_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 130° unter Entwicklung von Ammoniak (Lo., *B.* **40**, 2974). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_6H_{11}NS_2$. Krystalle. F: 128° (Lo., *B.* **40**, 2976). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_6H_{11}NS_2$. Krystalle (aus Alkohol oder aus Schwefelkohlenstoff + Äther). Monoklin prismatisch (SÉNARMONT, *A. ch.* [3] **38**, 89; PETERSEN, *B.* **17**, 515; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 738). F: 174° (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 128), 172° (LADENBURG, ROTH, *B.* **17**, 514), 169—171° (M., W.). Leicht löslich in heißem Alkohol (C.).

Methylester $C_7H_{13}NS_2 = C_5H_{10}N\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man mischt 2 Mol Piperidin in Alkohol mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff und fügt 1 Mol Methyljodid zu (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 592). — Blätter. F: 33—34°. Kp: gegen 260°. Sehr leicht löslich.

Trimethylen-bis-dithiokohlensäurepiperidid, Trimethylen-bis-pentamethylendithiocarbamat $C_{15}H_{26}N_2S_4 = (C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Man setzt Piperidin mit Schwefelkohlenstoff um und behandelt das erhaltene Dithiocarbamat in Alkohol mit 1.3-Dijod-propan (v. BRAUN, *B.* **42**, 4571). — Krystalle. F: 140°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

Tetramethylen - bis - dithiokohlensäurepiperidid, Tetramethylen - bis - pentamethylendithiocarbamat $C_{16}H_{28}N_2S_4$ = $[C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Analog dem Trimethylen-bis-dithiokohlensäurepiperidid (v. BRAUN, *B.* **42**, 4571). — Krystalle. F: 125°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Pentamethylen - bis - dithiokohlensäurepiperidid, Pentamethylen - bis - pentamethylendithiocarbamat $C_{17}H_{30}N_2S_4$ = $(C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Analog dem Trimethylen-bis-dithiokohlensäurepiperidid (v. B., *B.* **42**, 4571). — Krystalle. F: 103°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Hexamethylen - bis - dithiokohlensäurepiperidid, Hexamethylen - bis - pentamethylendithiocarbamat $C_{18}H_{32}N_2S_4$ = $[C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Analog dem Trimethylen-bis-dithiokohlensäurepiperidid (v. B., *B.* **42**, 4571). — Krystalle. F: 94°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dekamethylen - bis - dithiokohlensäurepiperidid, Dekamethylen - bis - pentamethylendithiocarbamat $C_{22}H_{40}N_2S_4$ = $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Analog dem Trimethylen-bis-dithiokohlensäurepiperidid (v. B., *B.* **42**, 4571). — Krystalle. F: 90°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoesäure-pentamethylendithiocarbamidsäure-anhydrid $C_{13}H_{15}ONS_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol pentamethylendithiocarbamidsaurem Piperidin in wäßr. Lösung und 1 Mol Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **36**, 3523). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 85—90°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von N-Benzoyl-piperidin.

N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramsulfid $C_{12}H_{20}N_2S_3$ = $(C_5H_{10}N\cdot CS)_2S$. *B.* Durch Erwärmen von N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **36**, 2281). Aus pentamethylendithiocarbamidsaurem Piperidin durch Erwärmen mit Bromcyan in alkoh. Lösung (v. B., ST., *B.* **36**, 2277, 2281). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

Anissäure-pentamethylendithiocarbamidsäure-anhydrid $C_{14}H_{17}O_2NS_2$ = $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Benzoesäure-pentamethylendithiocarbamidsäure-anhydrid (v. B., *B.* **36**, 3524). — Gelbe Krystalle. F: 62—65°. — Wird beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von N-Anisoyl-piperidin zersetzt.

N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thiuramdisulfid $C_{12}H_{20}N_2S_4$ = $[C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf pentamethylendithiocarbamidsaures Piperidin in Alkohol (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 129). — F: 130°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (E.). — Beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol entsteht N.N;N'.N'-Bis-pentamethylenthiuramsulfid (s. o.) (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **36**, 2281). Gibt mit Piperidin bei 120° Schwefelwasserstoff, Schwefel, piperidin-N-dithiocarbonsaures Piperidin und N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-thioharnstoff; mit Anilin entstehen Schwefelwasserstoff, Schwefel und N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff, mit Phenylhydrazin Schwefelwasserstoff, Ammoniak, 1-Phenyl-thiosemicarbazid und Piperidin (FROMM, *B.* **42**, 1950).

Verbindung $C_{16}H_{25}N_2S_4P$ = $(C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S)_2P\cdot C_6H_5$. Nach MICHAELIS, *B.* **31**, 1043 besitzt die S. 84 aufgeführte, aus Phenylphosphinigsäure-dipiperidid und Schwefelkohlenstoff erhaltene Verbindung $C_{18}H_{25}N_2S_4P$ vielleicht diese Konstitution.

g) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Glykolsäure.

Piperidinoessigsäure, Pentamethylenglycin $C_7H_{13}O_2N$ = $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Piperidin mit Chloressigsäure (KRAUT, *A.* **157**, 66). Beim Erhitzen von Piperidinoessigsäure-äthylester mit festem Bariumhydroxyd im Rohr auf 100° (BISCHOFF, *B.* **31**, 2840; LEY, *B.* **42**, 367). — Säulen mit 1 H_2O (aus Alkohol) (K., *A.* **157**, 67). Krystallisiert in rhombisch-bisphenoidischen, enantiomorphen Formen (FOCK, *B.* **32**, 724; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 725). Schmilzt wasserfrei bei 215—217° (B.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 208—209° (WEDEKIND, *B.* **32**, 724). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (K., *A.* **157**, 67). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aceton, Äther, Benzol und Ligroin (B.). — Dissoziationskonstante der Piperidinoessigsäure als Säure (k_s) und als Base (k_b) bei 25°: $k_s = 8{,}2\times10^{-11}$, $k_b = 1{,}1\times10^{-12}$ (beide bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (LEY, *B.* **42**, 373, 374). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3447. — Bei der Einw. von Alkylhalogeniden auf das Hydrat bilden sich die Halogenwasserstoffsalze der Piperidinoessigsäure (W.). — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + 4H_2O$. Blaue Blätter (K.,

A. **157**, 68). Löslich in Alkohol mit tiefblauer Farbe; wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (LEY, *B.* **42**, 368). — $C_7H_{13}O_2N+HCl$ (K., *A.* **157**, 69; W.). Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 215—216° (W.). — $4C_7H_{13}O_2N+3HCl+3AuCl_3$ (?). Drusen (aus Wasser) (K., *A.* **157**, 69). — $C_7H_{13}O_2N+BaCl_2$. Niederschlag. Löslich in Wasser (K., *A.* **157**, 70). — $C_7H_{13}O_2N+HI+BiI_3$. Carminrote Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol; wird durch Wasser sofort zersetzt (K., *A.* **210**, 320).

Piperidinoessigsäure-methylester $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Piperidin und Chloressigsäure-methylester in Benzol (WEDEKIND, *B.* **35**, 182). — Öl. Kp: 205—207°.

Piperidinoessigsäure-äthylester $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Chloressigester (BISCHOFF, *B.* **31**, 2840). — Öl. Kp_{732}: 209° (B.). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3447.

3-[Piperidinoacetamino-methyl]-benzoesäure-äthylester, N-Piperidinoacetyl-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester, N-Pentamethylenglycyl-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{24}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Piperidin in absol. Alkohol (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* **343**, 296). — Dickes Öl. — $C_{17}H_{24}O_3N_2+HCl$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 135—136°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydrojodid. Nadeln. F: 128°. — Perjodid. Rotbraune Nadeln. F: 171°.

4-[Piperidinoacetamino-methyl]-zimtsäure, 4-[Pentamethylenglycylamino-methyl]-zimtsäure $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus dem Äthylester beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4843). — $C_{17}H_{22}O_3N_2+HBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 226—227°.

Äthylester $C_{19}H_{26}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-[Chloracetamino-methyl]-zimtsäure-äthylester mit Piperidin in Alkohol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4843). — Öl. — Pikrat $C_{19}H_{26}O_3N_2+C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 170°.

Piperidinoessigsäure-nitril, Piperidinoacetonitril, N-Cyanmethyl-piperidin $C_7H_{12}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man trägt Piperidin in ein auf dem Wasserbad erwärmtes Gemisch von je 1 Mol Natriumdisulfit-Lösung und Formaldehyd ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). Beim Erhitzen von Glykolsäurenitril mit Piperidin (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193; HENRY, DE WAEL, *C.* **1904** II, 1378; *R.* **24**, 174). — Krystalle. F: 19°; Kp_{15}: 99—100° (KL., M.); Kp: 210° (H., DE W.). D_4^{14}: 0,9678 (KL., M.). — Liefert mit Bromcyan in der Wärme Bromacetonitril, N.N-Bis-cyanmethyl-piperidiniumbromid, N-Cyan-piperidin und die (nicht isolierte) Verbindung $CH_2Br\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ (?) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2117; **42**, 2056). Gibt mit Bromacetonitril auf dem Wasserbad N.N-Bis-cyanmethyl-piperidiniumbromid (v. B., *B.* **40**, 3936). — Pikrat. F: 157°; sehr schwer löslich in Alkohol (v. B., *B.* **42**, 2056).

Piperidinoessigsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-N-carboxymethyl-piperidiniumhydroxyd, Ammoniumbase des Piperidinoessigsäure-methylbetains $C_8H_{17}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eindampfen von Piperidinoessigsäureäthylester-chlormethylat mit Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2129). — Chlorid $C_8H_{16}O_2N\cdot Cl$. Schmilzt bei 213° unter Aufschäumen; schwer löslich in Alkohol (v. B.). — $C_8H_{16}O_2N\cdot Cl+AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 178—179° (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4194). — $2C_8H_{16}O_2N\cdot Cl+PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 219° (v. B.).

Anhydrid, Piperidinoessigsäure-methylbetain $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}\overset{+}{N}(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von Piperidinoessigsäure-chlormethylat mit Silberoxyd in Wasser und nachfolgenden Eindampfen (v. BRAUN, *B.* **41**, 2129). Man behandelt Piperidinoessigsäurenitril-jodmethylat mit Silberoxyd, verseift mit Bariumhydroxyd, fällt das Barium durch Kohlensäure und verdampft zur Trockne (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193). — Hygroskopisches Pulver. F: 116—118° (K., M.), ca. 116° (v. B.).

Piperidinoessigsäureäthylester-hydroxymethylat, N-Methyl-N-[carbäthoxy-methyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Versetzen einer äther. Lösung von Piperidinoessigsäure-äthylester mit Methyljodid (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 1076). — Chlorid $C_{10}H_{20}O_2N\cdot Cl$. *B.* Bei der Umsetzung des Jodids mit Silberchlorid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2129). Hygroskopisch. F: 189°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Gibt beim Eindampfen mit Salzsäure Piperidinoessigsäure-chlormethylat. — Jodid $C_{10}H_{20}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159°; zersetzt sich bei 175° unter Bildung von Jodessigester und N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid (W., OE.). — $2C_{10}H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 225°; leicht löslich in heißem Wasser (v. B.).

Piperidinoessigsäurenitril-hydroxymethylat, N-Methyl-N-cyanmethyl-piperidiniumhydroxyd $C_8H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_8H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Aus Piperidinoacetonitril und Methyljodid (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193). Blättchen. F: 192—193°. Gibt beim Kochen mit Silberoxyd die freie Base.

Piperidinoessigsäure-hydroxyäthylat, N-Äthyl-N-carboxymethyl-piperidiniumhydroxyd, Ammoniumbase des Piperidinoessigsäure-äthylbetains $C_9H_{19}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Chlorid $C_9H_{18}O_2N\cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit N-Äthyl-piperidin auf dem Wasserbad (KRÜGER, *J. pr.* [2] **43**, 374). Hygroskopische Blättchen. F: 186—187° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid, Piperidinoessigsäure-äthylbetain $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}\overset{+}{N}(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Man behandelt Piperidinoessigsäureäthylester-chloräthylat in wäßr. Lösung mit Silberoxyd und dampft ein (K., *J. pr.* [2] **43**, 373). — Wasserhaltige Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Verliert bei mehrmaligem Behandeln mit absol. Alkohol oder beim Erwärmen auf 100° das Krystallwasser.

Piperidinoessigsäureäthylester-hydroxyäthylat, N-Äthyl-N-[carbäthoxy-methyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Chlorid $C_{11}H_{22}O_2N\cdot Cl$. *B.* Aus Chloressigester und N-Äthyl-piperidin (K., *J. pr.* [2] **43**, 372). Blättchen. Wird von Silberoxyd unter Bildung von Piperidinoessigsäure-äthylbetain und Alkohol zerlegt. — $2C_{11}H_{22}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 150°.

Piperidinoessigsäurenitril-hydroxyphenylat, N-Cyanmethyl-N-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. — Bromid $C_{13}H_{17}N_2\cdot Br$. *B.* Aus N-Phenyl-piperidin und Bromacetonitril auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **41**, 2119). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol.

Piperidinoessigsäuremethylester-hydroxybenzylat, N-[Carbomethoxy-methyl]-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Bromid $C_{15}H_{22}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus Piperidinoessigsäure-methylester und Benzylbromid (WEDEKIND, *B.* **35**, 182). Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 193—194°.

Piperidinoessigsäureäthylester-hydroxybenzylat, N-[Carbäthoxy-methyl]-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{16}H_{25}O_3N = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Salze entstehen aus N-Benzyl-piperidin und Chloressigester (WEDEKIND, *A.* **318**, 106), Bromessigester (W., *A.* **318**, 106; *B.* **35**, 181) oder Jodessigester (W., *B.* **32**, 515, 526; **35**, 180). Die Salze entstehen ferner aus Piperidinoessigsäure-äthylester und Benzylbromid (W., *A.* **318**, 106; *B.* **35**, 181) oder Benzyljodid (W., *B.* **32**, 515; **35**, 180). — Chlorid $C_{16}H_{24}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Chloroform-Benzol). Zersetzt sich bei 193—194° (W., *A.* **318**, 106). — Bromid $C_{16}H_{24}O_2N\cdot Br$. Krystalle (aus Chloroform-Benzol), die beim Trocknen verwittern (W., *A.* **318**, 106; *B.* **35**, 181). — Jodid $C_{16}H_{24}O_2N\cdot I$. Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol-Äther, Chloroform-Aceton, Chloroform-Benzol, Alkohol oder Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **35**, 181; *Z. Kr.* **35**, 399; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 733). Zersetzt sich bei 193—194° unter Gasentwicklung; leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser (W., *B.* **35**, 180; W., OECHSLEN, *B.* **35**, 1075). Verseifung durch Barytwasser: W., *A.* **318**, 107.

N.N-Bis-carboxymethyl-piperidiniumhydroxyd, Ammoniumbase des Piperidinoessigsäure-[carboxy-methylbetains] $C_9H_{17}O_5N = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Die

Salze entstehen aus Piperidinoessigsäure-[aminoformyl-methylbetain] oder N.N-Bis-cyanmethyl-piperidiniumbromid beim Behandeln mit konz. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2128). — Chlorid $C_9H_{16}O_4N\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser), die bei 137° unter Aufschäumen schmelzen. Wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther wasserfrei und schmilzt dann bei 200°. — Bromid $C_9H_{16}O_4N\cdot Br + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 147—148°.

Anhydrid, Piperidinoessigsäure - [carboxy - methylbetain] $C_9H_{15}O_4N = [C_5H_{10}\overset{+}{N}(CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O})_2]\overset{+}{H}$. *B.* Aus N.N-Bis-carboxymethyl-piperidiniumhalogenid durch Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen (v. B., *B.* **41**, 2128). — Pulver. F: 249°. Fast unlöslich in Alkohol.

Piperidinoessigsäure - [aminoformyl - methylbetain] $C_9H_{16}O_3N_2 = C_5H_{10}\overset{+}{N}(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Aus N.N-Bis-cyanmethyl-piperidiniumbromid durch Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen (v. B., *B.* **41**, 2127). — Hygroskopisches Pulver (aus Methylalkohol + Äther). F: 230°. Löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N-Bis-cyanmethyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON_3 = C_5H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus Piperidinoacetonitril und Bromcyan (v. B., *B.* **41**, 2117) oder Bromacetonitril (v. B., *B.* **40**, 3936) in der Wärme. — Bromid $C_9H_{14}N_3\cdot Br$. Krystalle. Schmilzt unter Aufschäumen bei 173°; leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol (v. B., *B.* **40**, 3936), unlöslich in Äther (v. B., *B.* **41**, 2117). — Chloroplatinat $2C_9H_{14}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). F: 192° (Zers.) (v. B., *B.* **40**, 3936).

2-Oxy-phenoxyessigsäure-piperidid, Brenzcatechin-O-essigsäurepiperidid $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [Brenzcatechin-O-essigsäure]-lacton (Bd. XIX, S. 113) und Piperidin in Äther (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 360). — Tafeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

h) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Milchsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

α-Piperidino-propionsäure $C_8H_{15}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit trocknem Bariumhydroxyd im Rohr (BISCHOFF, *B.* **31**, 2841). — Säulen (aus Wasser oder Alkohol). Enthält lufttrocken $3H_2O$; schmilzt wasserfrei bei 205—206,5° (BI.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BRÜHL, *B.* **9**, 41). — Spaltet oberhalb 220° Kohlensäure ab (BI.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Chloroform (BR.).

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf α-Chlor-propionsäure-äthylester (BRÜHL, *B.* **9**, 41) oder α-Brom-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **31**, 2841). — Öl. Kp_{760}: 217° (BI.). Löslich in Äther (BI.).

Nitril, N-[α-Cyan-äthyl]-piperidin $C_8H_{14}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man behandelt das aus Acetaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Piperidin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). — Öl. $Kp_{12,5}$: 93—94°.

β-Piperidino-propionsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und β-Jod-propionsäure-äthylester in Benzol (WEDEKIND, *B.* **32**, 727) oder in Äther (v. BRAUN, *B.* **42**, 2049). — Öl. Kp: 217—219° (W.), 230° (v. B.). — Bei der Einw. von Bromcyan erhält man das Hydrobromid des Esters, N-Cyan-piperidin, Acrylsäure-äthylester und andere Produkte (v. B.). — $C_{10}H_{19}O_2N + HBr$. F: 154° (v. B.). — Pikrat $C_{10}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße (aus Alkohol). F: 127°; schwer löslich in Alkohol (v. B.).

α-Piperidino-buttersäure $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit trocknem Bariumhydroxyd im Rohr (BISCHOFF, *B.* **31**, 2842). — Krystalle mit $^1/_2$(?) H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 106—107°, wasserfrei bei 153—154,5°. Löslich in Wasser, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin.

Äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Piperidin auf α-Brom-buttersäure-äthylester (B., *B.* **31**, 2842). — Öl. Kp_{753}: 222—223°.

Nitril, N-[α-Cyan-propyl]-piperidin $C_9H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Propionaldehyd-cyanhydrin oder von Propionaldehyd, Kaliumcyanid und Natriumdisulfit auf Piperidin (v. BRAUN, *B.* **41**, 2118). — Kp_7: 88—91°.

γ-Piperidino-buttersäure $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (BLANK, *B.* **25**, 3043). — Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

Nitril, N-[γ-Cyan-propyl]-piperidin $C_9H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Versetzen von γ-Chlor-buttersäure-nitril mit Piperidin unter Eiskühlung (BLANK, *B.* **25**, 3042). — Öl. Kp: 241—245°. — $2C_9H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 171—172°. — Pikrat $C_9H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 113—115°.

α oder β-Piperidino-isobuttersäure $C_9H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2326. — *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit trocknem Bariumhydroxyd im Rohr auf dem Wasserbad (BISCHOFF, *B.* **31**, 2843). — Krystalle (aus Chloroform). F: 160—161° (B.).

Äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf α-Brom-isobuttersäure-äthylester (B., *B.* **31**, 2842). — Öl. Kp_{750}: 217°.

α-Piperidino-isovaleriansäure $C_{10}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen des Äthylesters mit trocknem Bariumhydroxyd unter 11—13 Atm. auf 170—180° (B., *B.* **31**, 2843). — F: 152—155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, schwer in Äther, Aceton, Benzol, Ligroin und heißem Schwefelkohlenstoff.

Äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-äthylester und Piperidin (B., *B.* **31**, 2843). — Blaßgelbes Öl. Kp_{752}: 228°.

α-Piperidino-isocapronsäure-nitril, N-[α-Cyan-isoamyl]-piperidin $C_{11}H_{20}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Aus Piperidin, Isovaleraldehyd, Kaliumcyanid und Natriumdisulfit (v. BRAUN, *B.* **41**, 2118). — Flüssigkeit. Riecht schwach nach Isovaleraldehyd. Kp_{12}: 123°.

α-Piperidino-n-caprylsäure-nitril, N-[α-Cyan-n-heptyl]-piperidin $C_{13}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Piperidin, Önanthol, Kaliumcyanid und Natriumdisulfit (v. B., *B.* **41**, 2118). — Dickes Öl. Riecht schwach nach Önanthaldehyd. Kp_8: 158° bis 159°. — $C_{13}H_{24}N_2 + HBr$. Niederschlag (aus Alkohol durch Äther). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser unter Bildung von Önanthol, Cyanwasserstoffsäure und Piperidin-hydrobromid zersetzt.

β-Piperidino-crotonsäure-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Acetessigester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 747 Anm. 2). — Blaßgelbes, grünlich fluorescierendes Öl. Kp_{15}: 169°.

β-Piperidino-β-äthyl-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylpropiolsäureester und Piperidin bei 100° (DUPONT, *C. r.* **148**, 1524). — Öl. Kp_{17}: 165—166°. n_D: 1,5246. — Liefert bei der Hydrolyse durch eine ätherisch-alkoholische Pikrinsäure-Lösung eine geringe Menge Propionylessigester.

β-Piperidino-β-n-amyl-acrylsäure-nitril $C_{13}H_{22}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C([CH_2]_4 \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-nitril und Piperidin in alkoh. Lösung (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1188). — Gelbliches Öl. Erstarrt nicht bei —23°; Kp_{23}: 218—219° (korr.); Kp_{18}: 205—206°; D^{24}: 0,950 (M., L., *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1188). — Wird durch ätherisch-alkoholische Oxalsäure-Lösung in Piperidin und n-Capronyl-essigsäure-nitril gespalten (M., L., *C. r.* **144**, 492; *Bl.* [4] **1**, 1064).

β-Piperidino-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril $C_{14}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C([CH_2]_5 \cdot CH_3): CH \cdot CN$. *B.* Aus n-Hexyl-propiolsäure-nitril und Piperidin in alkoh. Lösung (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1189). — Fast farbloses Öl. Kp_{27}: 236—238° (korr.); Kp_{17}: 218—222°; D^{24}: 0,943 (M., L., *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1189). — Wird durch ätherisch-alkoholische Oxalsäure-Lösung in Piperidin und Önanthoylessigsäure-nitril gespalten (M., L., *C. r.* **144**, 492; *Bl.* [4] **1**, 1065).

2-Piperidino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{15}H_{25}O_2N$ = $C_5H_{10}N \cdot C < \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 — CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$. *B.* Beim Kochen von inakt. 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 608, Nr. 8 c) mit Piperidin (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 118). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Salicylsäure-piperidid, N-Salicoyl-piperidin $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von wasserfreiem Piperidin mit Salicylsäure-äthylester (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2252). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Wasser, Äther und Alkohol; leicht löslich in Natronlauge, schwer in verd. Säuren.

3.5-Dichlor-salicylsäure-piperidid $C_{12}H_{13}O_2NCl_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid und Piperidin in Äther (ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 306). — Krystalle (aus Äther). Triklin pinakoidal (HARTMANN, *A.* **346**, 306; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 735). F: 108°.

3-Piperidino-benzoesäure $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure und Pentamethylendibromid in Methylalkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 858). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 227°. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, Ammoniak und Kalkwasser; auf Zusatz von Barytwasser fällt ein gelbes Bariumsalz (löslich in Essigsäure).

4-Piperidino-benzoesäure $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure mit Pentamethylendibromid in Methylalkohol (SCH., W., *B.* **40**, 858). — Nadeln. F: 188°. Die Lösung in Alkalien ist farblos.

4-Oxy-benzoesäure-piperidid, N-[4-Oxy-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf 4-oxy-benzoesaures Piperidin unter Kühlung (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2254). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 210°.

Anissäure-piperidid, N-Anisoyl-piperidin $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anissäure-pentamethylendithiocarbamidsäure-anhydrid (S. 59) mit Alkohol (v. BRAUN, *B.* **36**, 3524). — Öl. Kp_{14}: 220—222°.

α-Piperidino-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man behandelt das aus Benzaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Piperidin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). Aus Mandelsäurenitril und Piperidin (HENRY, zitiert bei KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086 Anm. 2). — Krystalle. F: 62—63° (KN.), 63—64° (H.).

α-Acetoxy-phenylessigsäure-piperidid, Acetylmandelsäure-piperidid $C_{15}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetyl-mandelsäure-chlorid in Äther und Piperidin (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 62). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Löslich in warmem Ligroin.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-piperidid, o-Kresotinsäure-piperidid $C_{13}H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-chlorid und Piperidin in Äther (ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 344). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHWANTKE, *A.* **346**, 345; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 736). F: 53°.

5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure-piperidid, Brom-o-kresotinsäure-piperidid $C_{13}H_{16}O_2NBr = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Brom-o-kresotinsäure-chlorid mit Piperidin in Benzol (FORTNER, *M.* **22**, 953). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—84°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure-piperidid, Nitro-o-kresotinsäure-piperidid $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Nitro-o-kresotinsäure-chlorid und Piperidin in Benzol (F., *M.* **22**, 948). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

β-Piperidino-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, β-Piperidino-zimtsäure-äthylester $C_{16}H_{21}O_2N = C_5H_{10}N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-äthylester und Piperidin (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 726; MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 597; *Bl.* [3] **35**, 1192). — Hellbraunes Öl. Kp_{15}: 213—216° (korr.); Kp_{23}: 225—228° (korr.) (M., L.); Kp_{11}: 220—221° (R., B.). D^{24}: 1,072 (M., L.); D^{18}_{18}: 1,0730 (R., B.). — Liefert mit alkoholisch-ätherischer Pikrinsäure-Lösung Piperidinpikrat und Benzoylessigester (M., L.).

β-Piperidino-β-phenyl-acrylsäure-amid, β-Piperidino-zimtsäure-amid $C_{14}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Phenylpropiolsäure-amid mit Piperidin (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **144**, 807; *Bl.* [4] **1**, 1070). — Krystalle (aus

Benzol + Ligroin). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert mit ätherisch-alkoholischer Oxalsäure-Lösung Piperidinoxalat und Benzoylacetamid.

β-Piperidino-β-phenyl-acrylsäure-nitril, β-Piperidino-zimtsäure-nitril $C_{14}H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CN$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurenitril und Piperidin in alkoh. Lösung (M., L., *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1185). — Nadeln. F: 92°. Kp_{13}: 218—220° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Piperidin und ω-Cyan-acetophenon.

α-Piperidino-γ-phenyl-vinylessigsäure-nitril, α-Piperidino-styrylessigsäure-nitril, α-Piperidino-β-benzal-propionsäure-nitril $C_{15}H_{18}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CN) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das aus Zimtaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Piperidin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4087). — Krystalle (aus Äther). F: 98—99°.

β-Piperidino-α-oxy-isobuttersäure $C_9H_{17}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt ein unter Kühlung bereitetes Gemisch aus Piperidinoaceton und wasserfreier Blausäure 24 Stdn. stehen, versetzt mit konz. Salzsäure und erwärmt gelinde (STOERMER, DZIMSKI, *B.* **28**, 2221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — $HO \cdot Cu \cdot C_9H_{16}O_3N$ (bei 100°). Hygroskopische, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Amid $C_9H_{18}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Piperidinoaceton, Blausäure und Salzsäure in der Kälte (STOERMER, DZIMSKI, *B.* **28**, 2222). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 153°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser; sehr leicht löslich in verd. Säuren. — $C_9H_{18}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_9H_{18}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 198°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Piperidino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril, N-[2-Oxy-α-cyan-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man behandelt das aus Salicylaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Piperidin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). — F: 89—90°.

α-Piperidino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril, N-[4-Methoxy-α-cyan-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das aus Anisaldehyd, Natriumdisulfit-Lösung und Piperidin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). — F: 75—76°.

β-Piperidino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Piperidino-β-phenyl-milchsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 793; FORSTER, RAO, *Soc.* **1926**, 1946; OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398.

Piperidinobernsteinsäurediäthylester $C_{13}H_{23}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erwärmen von Fumarsäure-diäthylester mit Piperidin (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 724). — Öl. Kp_{10}: 159°. D_{15}^{15}: 1,0469. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{23}O_4N + HCl$. Prismen. F: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

[l-Äpfelsäure]-dipiperidid $C_{14}H_{24}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Piperidin mit l-Äpfelsäure-diäthylester auf 130° (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1867). — Platten (aus Alkohol + Aceton). F: 157,5°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —20,6° (Pyridin; p = 0,6), —27,5° (Alkohol; p = 5), + 14,4° (Eisessig; p = 4).

α'-Piperidino-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester, α-Piperidino-brenzweinsäure-diäthylester $C_{14}H_{25}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citraconsäure-diäthylester und Piperidin auf dem Wasserbad (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 725). — Öl. Kp_{10}: 163—164°. D_{15}^{15}: 1,0333. — $C_{14}H_{25}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 115°. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser.

α-Piperidino-äthylen-α.β-dicarbonsäure-diäthylester (Piperidinomaleinsäure-diäthylester oder Piperidinofumarsäurediäthylester) $C_{13}H_{21}O_4N = C_5H_{10}N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperidin und Acetylendicarbonsäure-diäthylester in äther. Lösung (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 210°. D_{20}^{20}: 1,0920.

β-Piperidino-äthylen-α.α-dicarbonsäure-diäthylester, Piperidinomethylenmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{21}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Piperidinsalzes des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit Piperidin auf dem Wasserbad (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2025). — Zähflüssiges, gelbes Öl. Kp_{16}: 223—224°.

β-Piperidino-β-phenyl-isobernsteinsäure, β-Piperidino-benzylmalonsäure $C_{15}H_{19}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei kurzem Erwärmen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 815). — Beim Ansäuern des Kaliumsalzes erhält man statt der freien Säure Piperidin, Benzaldehyd und Malonsäure. — $K_2C_{15}H_{17}O_4N$. Krystallinisch. — $Na_3C_{15}H_{16}O_4N$.

Diäthylester $C_{19}H_{27}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Benzalmalonsäure-diäthylester mit Piperidin (G., *B.* **29**, 814). — Krystalle (aus warmem Ligroin). F: 58—59°. Unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser, löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{19}H_{27}O_4N + HCl$.

Galaktonsäurepiperidid-monochlorhydrin („Chlorgalaktonsäurepiperidid") $C_{11}H_{20}O_5NCl$, vielleicht $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot[CH(OH)]_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Triacetylchlorgalaktonsäurelacton (Bd. XVIII, S. 205) und Piperidin in äther. Lösung (RUFF, FRANZ, *B.* **35**, 947). — Prismen mit 1 Mol Piperidin. Sehr hygroskopisch und empfindlich gegen Luftsauerstoff.

[d-Weinsäure]-dipiperidid $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin und Diäthyl-d-tartrat durch Erhitzen auf 140—150° (FRANKLAND, ORMEROD, *Soc.* **83**, 1348). — Nadeln (aus Benzol). F: 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in Alkohol. Inaktiv.

β-Piperidino-propan-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester, β-Piperidino-tricarballylsäure-triäthylester $C_{17}H_{29}O_6N = C_5H_{10}N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Piperidin und Aconitsäure-triäthylester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 725). — Blaßgelbes, grün fluorescierendes Öl. Kp_{10}: 201—202°. D_{20}^{20}: 1,084. — $C_{17}H_{29}O_6N + HCl$. Nadeln. F: 110°.

i) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren.

Diäthoxyessigsäure-piperidid $C_{11}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthoxyessigsäure-äthylester mit Piperidin (WOHL, LANGE, *B.* **41**, 3614). — Fast geruchlose Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz. $Kp_{0,12-0,15}$: 87—90°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther ein Produkt, das beim Zersetzen mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung Methylglyoxal-diäthylacetal gibt.

γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure-piperidid $C_{14}H_{27}O_5NS_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure mit Phosphortrichlorid in Toluol und behandelt das Reaktionsprodukt nach Beseitigung der phosphorigen Säure mit Piperidin (POSNER, *B.* **32**, 2811). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 171°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Campher-carbonsäure-(3)-piperidid, Camphocarbonsäure-piperidid $C_{16}H_{25}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10}\end{matrix}$. *B.* Aus Camphocarbonsäure-[β-chlor-äthylester] und Piperidin bei 110—120° (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 160). — Blättchen (aus Ligroin). F: 101°.

α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure-piperidid, α-Benzimino-hydrozimtsäure-piperidid bezw. α-Benzamino-β-phenyl-acrylsäure-piperidid, α-Benzamino-zimtsäure-piperidid, Benzalhippursäure-piperidid $C_{21}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl.

ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 266. — *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) (Azlacton der α-Benzamino-zimtsäure; Syst. No. 4284) und Piperidin (E. jun., *B.* **33**, 2037). — Kryställchen. F: 178°; schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Chloroform und Eisessig (E., *B.* **33**, 2037).

γ-Piperidino-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_{12}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-γ-cyan-acetessigsäure-methylester und Piperidin in gekühlter ätherischer Lösung (CONRAD, GAST, *B.* **32**, 139). — Öl. Kp: 265—275°. Stark basisch.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{25}O_4N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{24}O_3N \cdot I$. *B.* Beim Aufbewahren des Methylesters mit Methyljodid in Äther (C., G., *B.* **32**, 139). — Prismen (aus Wasser). F: 169—170°.

α-Benzimino-β-[3-acetoxy-phenyl]-propionsäure-piperidid, α-Benzimino-3-acetoxy-hydrozimtsäure-piperidid bezw. **α-Benzamino-β-[3-acetoxy-phenyl]-acrylsäure-piperidid, α-Benzamino-3-acetoxy-zimtsäure-piperidid, [3-Acetoxy-benzal]-hippursäure-piperidid** $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Azlacton der [3-Acetoxy-benzal]-hippursäure; Syst. No. 4300) und Piperidin auf dem Wasserbad (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 295). — Fast farblose Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 201°.

α-Benzimino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure-piperidid, α-Benzimino-4-methoxy-hydrozimtsäure-piperidid bezw. **α-Benzamino-β-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure-piperidid, α-Benzamino-4-methoxy-zimtsäure-piperidid, Anisalhippursäure-piperidid** $C_{22}H_{24}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Azlacton der Anisalhippursäure; Syst. No. 4300) mit Piperidin in alkoh. Lösung (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 298). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°.

γ-Piperidino-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{18}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester und Piperidin in Gegenwart von Natronlauge (BENARY, *B.* **41**, 2408). — Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich nach vorhergehendem Sintern bei 215—216°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $C_{12}H_{18}O_3N_2 + HCl$. F: 159—160° (Zers.). — $NaC_{12}H_{17}O_3N_2$. Blättchen (aus der alkoh. Lösung des Esters und Natriumalkoholat). F: 310° (Zers.). Löslich in warmem Wasser mit stark alkalischer Reaktion; beim Einleiten von CO_2 scheidet sich der freie Ester ab. — $Cu(C_{12}H_{17}O_3N_2)_2$. Blauer Niederschlag. Zersetzt sich bei 226—227°. Schwer löslich.

3-Piperidino-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester $C_{22}H_{25}O_6N =$ $C_6H_4\langle{CO \cdot C \cdot NC_5H_{10} \atop CO \cdot C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}\rangle$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Bd. X, S. 909) auf Piperidin in Alkohol (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1552). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist rotviolett.

k) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy- und Oxo-aminen.

α-Amino-β-piperidino-äthan, N-[β-Amino-äthyl]-piperidin $C_7H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Piperidin auf 100° und kocht das Reaktionsprodukt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, *B.* **24**, 1121). — Flüssig. Kp: 183—184°. Mit Wasser mischbar. Zieht Kohlendioxyd an. — $C_7H_{16}N_2 + 2HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol).

α.β-Dipiperidino-äthan, N.N'-Äthylen-di-piperidin $C_{12}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus 2 Mol Piperidin und 1 Mol Äthylendibromid ohne Wärmezufuhr (BRÜHL, *B.* **4**, 739) oder beim Erhitzen in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1797).

Durch Versetzen von 1 Tl. N-Methyl-piperidin bei 0° mit 2 Tln. Äthylendibromid und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Druckrohr auf 250° (LADENBURG, *B.* **25**, 2792). Neben N-Äthyl-piperidin beim Behandeln von N-[β-Brom-vinyl]-piperidin mit Natriumamalgam in Wasser (L., *B.* **17**, 155). Neben N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Acetylen beim Destillieren von Diäthylen-bis-piperidiniumchlorid (Syst. No. 3460) mit 50%iger Kalilauge (KNORR, HÖRLEIN, ROTH, *B.* **38**, 3139). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei 4° (B., *B.* **4**, 740). Bildet beim Stehen mit Wasser ein krystallinisches Hydrat mit $3H_2O$, das sich beim Erhitzen zersetzt (AN.; vgl. L., *B.* **25**, 2792). Kp_{760}: 261° (AN.); $Kp_{756,5}$: 261°; Kp_{14}: 132,5° (B., *Ph. Ch.* **16**, 212); Kp_{745}: 263° (korr.) (KN., H., R.). D^0: 0,9364 (AN.); $D_4^{17,8}$: 0,9212 (B., *Ph. Ch.* **16**, 218). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in ca. 20 Tln. Wasser von 15° (KN., H., R.). $n_\alpha^{17,8}$: 1,4857; $n_D^{17,8}$: 1,4887; $n_\gamma^{17,8}$: 1,5022 (B., *Ph. Ch.* **16**, 219). — Beim Erhitzen von salzsaurem N.N'-Äthylen-di-piperidin im Chlorwasserstoff-Strom bildet sich Piperidin (L., *B.* **25**, 2794). N.N'-Äthylen-di-piperidin liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in Methylalkohol N.N'-Äthylen-di-piperidin-mono-jodmethylat (s. u.) und N.N'-Äthylen-di-piperidin-bis-jodmethylat (ASCHAN, *B.* **32**, 993; vgl. WEDEKIND, *B.* **36**, 1164; As., *Ph. Ch.* **46**, 304). Geht beim Stehenlassen mit Methylenjodid in N.N'-Bis-jodmethyl-N.N'-äthylen-bis-piperidiniumjodid (s. u.) über (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3051). Verbindet sich beim Erwärmen mit Äthylendibromid zu Diäthylen-bis-piperidiniumbromid (Syst. No. 3460) (B., *B.* **4**, 740; KN., H., R.). In analoger Weise führt die Reaktion mit Trimethylendibromid zu Äthylen-trimethylen-bis-piperidiniumbromid (Syst. No. 3460) (SCH.; As., *Ph. Ch.* **46**, 306; vgl. MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 419), mit den Xylylendibromiden in Chloroform zu den entsprechenden Äthylen-xylylen-bis-piperidiniumbromiden (Syst. No. 3470) (SCH.). — $C_{12}H_{24}N_2 + 2HCl$. Salpeterähnliche Krystalle (B., *B.* **4**, 740). — $C_{12}H_{24}N_2 + 2HBr$. Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (B., *B.* **4**, 739). — Chloroaurat. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 207° (KN., H., R.). — $C_{12}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 255° (KN., H., R.). Schwer löslich (L., *B.* **17**, 155). — Pikrat $C_{12}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 225°; löslich in ca. 250 Tln. siedendem Wasser bezw. ca. 2500 Tln. Wasser von 15° (KN., H., R.).

N.N'-Äthylen-di-piperidin-mono-hydroxymethylat, N-Methyl-N-[β-piperidino-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{13}H_{28}ON_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. — Jodid $C_{13}H_{27}N_2\cdot I$. *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung beim Erwärmen von N.N'-Äthylen-di-piperidin mit Methyljodid in Methylalkohol (ASCHAN, *B.* **32**, 993). F: 155,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Äthylen-di-piperidin-bis-hydroxymethylat, N.N'-Dimethyl-N.N'-äthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{32}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{14}H_{30}N_2I_2$. *B.* Neben der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen von N.N'-Äthylen-di-piperidin mit Methyljodid in Methylalkohol (ASCHAN, *B.* **32**, 993; vgl. WEDEKIND, *B.* **36**, 1164; ASCHAN, *Ph. Ch.* **46**, 304). Krystalle (aus Wasser). Triklin (SUNDELL, *B.* **32**, 993 Anm.).

N.N'-Bis-jodmethyl-N.N'-äthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{30}O_2N_2I_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_2I)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(CH_2I)\cdot OH$. — Dijodid $C_{14}H_{28}I_2N_2I_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehenlassen von N.N'-Äthylen-di-piperidin mit Methylenjodid (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3051). Gelbe Blättchen (aus Alkohol) von jodoformähnlichem Geruch. F: 182°. Unlöslich in Äther.

α-Amino-γ-piperidino-propan, N-[γ-Amino-propyl]-piperidin $C_8H_{18}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man kocht N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid in Benzol mit Piperidin und kocht das Reaktionsprodukt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (LEHMANN, *B.* **27**, 2177). — Flüssig. Kp_{751}: 204°. — Pikrat $C_8H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Säulen. F: 209°.

α.γ-Dipiperidino-propan, N.N'-Trimethylen-di-piperidin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Mol Piperidin mit 1 Mol Trimethylendibromid in Benzol (TÖHL, *B.* **28**, 2219). Beim Erhitzen von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Trimethylendibromid in Gegenwart von Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1798). Beim Kochen von N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachfolgenden Destillieren des erhaltenen Chlorids [Bis-trimethylen-bis-piperidiniumchlorid (?); vgl. Syst. No. 3460] mit 60—70%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1434, 2882 Anm.; vgl. dagegen GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2880). — Flüssig. Bildet mit Wasser ein leicht zersetzliches, krystallinisches Hydrat $C_{13}H_{26}N_2 + 8H_2O$ (AN.). Kp_{752}: 278—279° (AN.); Kp_{755}: 285—286° (korr.) (H., K.). D^{16}: 0,9183 (AN.). Schwer löslich in Wasser; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab (T.). — Gibt mit Methylenjodid N.N'-Bis-jodmethyl-N.N'-trimethylen-bis-piperidiniumjodid (S. 69) (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3052). Beim Erhitzen mit Äthylendibromid entsteht Äthylen-trimethylen-bis-piperidiniumbromid (Syst. No. 3460) (ASCHAN, *Ph. Ch.* **46**, 309; vgl. MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 419). In analoger Weise führt die Reaktion mit Trimethylendibromid bei Zimmertemperatur

zu Bis-trimethylen-bis-piperidiniumbromid (Syst. No. 3460), mit o- bezw. p-Xylylendibromid in Chloroform zu Trimethylen-o- bezw. p-xylylen-bis-piperidiniumbromid (Syst. No. 3470) (SCH.). — $C_{13}H_{26}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Stark doppelbrechende Säulen. F: 202—203° (H., K.), 188—190° (T.). Sehr schwer löslich (H., K.). Scheidet leicht etwas Gold ab (H., K.). — $C_{13}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: oberhalb 240° (Zers.) (T.), 238—240° (H., K.). — Pikrat $C_{13}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 215—220°; löslich in ca. 1500 Tln. Wasser bezw. 3000 Tln. absol. Alkohol von Zimmertemperatur (H., K.).

β-Nitro-α.γ-dipiperidino-propan $C_{13}H_{25}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei der Einw. von Nitromethan auf N-Oxymethyl-piperidin (HENRY, *B.* **38**, 2028). — Addiert in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Mol Formaldehyd unter Bildung von β-Nitro-γ.γ'-dipiperidino-isobutylalkohol (S. 74).

N.N'-Bis-jodmethyl-N.N'-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{32}O_2N_2I_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_2I) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{10})(CH_2I) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{30}I_2N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Trimethylen-di-piperidin und Methylenjodid (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3052). Gelbe, jodoformartig riechende Blättchen (aus Wasser). F: 195—196°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther.

α.β-Dipiperidino-propan, N.N'-Propylen-di-piperidin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus Piperidin und Propylendibromid (ASCHAN, *B.* **32**, 991) beim Kochen in Gegenwart von Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1798). — Flüssig. Gibt mit Wasser ein unbeständiges, krystallinisches Hydrat (AN.). Kp: 265—266° (As.); Kp_{745}: 268° bis 269° (AN.). D^{10}: 0,9225 (AN.). Fast unlöslich in Wasser (AN.). — Einw. von Äthylendibromid: ASCHAN; vgl. hierzu MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 420.

α-Amino-δ-piperidino-butan, N-[δ-Amino-butyl]-piperidin $C_9H_{20}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in die alkoh. Lösung von γ-Piperidino-buttersäure-nitril (BLANK, *B.* **25**, 3043). — Öl. Kp_{743}: 225°. — $C_9H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.).

α.δ-Dipiperidino-butan, N.N'-Tetramethylen-di-piperidin $C_{14}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Man erhitzt 10,5 g Piperidin mit 12 g 2-Jod-thiophen 6 Stunden auf 200° und behandelt das Reaktionsprodukt in warmer alkoholischer Lösung mit Natrium (TÖHL, *B.* **28**, 2218). — Coniinartig riechendes Öl. Kp: 290—300°. — $C_{14}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag. Schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung.

Über eine Verbindung $C_{14}H_{28}N_2$, die vielleicht mit α.δ-Dipiperidino-butan identisch ist, s. bei Piperidin (S. 15).

γ-Amino-α-piperidino-pentan, N-[γ-Amino-n-amyl]-piperidin $C_{10}H_{22}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-[β-piperidino-äthyl]-ketoxim (S. 39) mit Natriumamalgam in Essigsäure (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 547). — Flüssigkeit. Kp_9: 100°. Löslich in Wasser. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 212°. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle. F: 216°. — Pikrat $C_{10}H_{22}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167°.

N.N'-Bis-[γ-piperidino-α-äthyl-propyl]-oxamid $C_{22}H_{42}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Oxalsäure-diäthylester auf 2 Mol N-[γ-Amino-n-amyl]-piperidin (s. o.) (BL., M., *Bl.* [4] **3**, 548). — Krystalle (aus Essigester). F: 128°.

α-Piperidino-γ-ureido-pentan, N-[γ-Ureido-n-amyl]-piperidin $C_{11}H_{23}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N-[γ-Amino-n-amyl]-piperidins und 2 Mol Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BL., M., *Bl.* [4] **3**, 548). — Krystalle (aus Benzol). F: 145°.

α-Piperidino-γ-[ω-phenyl-ureido]-pentan, N-[γ-(ω-Phenyl-ureido)-n-amyl]-piperidin $C_{17}H_{27}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen N-[γ-Amino-n-amyl]-piperidin und Phenylisocyanat in äther. Lösung (BL., M., [4] **3**, 548). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 104°.

α-Amino-ε-piperidino-pentan, N-[ε-Amino-n-amyl]-piperidin $C_{10}H_{22}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt N-[ε-Brom-n-amyl]-phthalimid mit Piperidin auf 100° und kocht das Reaktionsprodukt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (MANASSE, *B.* **35**, 1370). — Flüssig. Kp_{759}: 238—239°. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 228°.

α-Äthylamino-ε-piperidino-pentan, N-[ε-Äthylamino-n-amyl]-piperidin $C_{12}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von N-[ε-(Äthyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin (S. 70) mit Salzsäure im Druckrohr auf 140° (v. BRAUN, *B.* **42**, 2053). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 132°. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle

(aus Wasser). F: 220°. — Pikrat $C_{12}H_{26}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Rötlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151°.

α-Propylamino-ε-piperidino-pentan, N-[ε-Propylamino-n-amyl]-piperidin $C_{13}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von N-[ε-(Propyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin (s. u.) mit konz. Salzsäure (v. B., Priv.-Mitt.) im Druckrohr auf 130—140° (v. B., *B.* **42**, 2049). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 146—150°. — $C_{13}H_{28}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerot. F: 228° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{28}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175°.

α-Isoamylamino-ε-piperidino-pentan, N-[ε-Isoamylamino-n-amyl]-piperidin $C_{15}H_{32}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei 15—20-stdg. Erhitzen von N-[ε-(Isoamyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 130° (v. B., *B.* **40**, 3929). — Flüssigkeit. Kp_9: 170—172°. — Pikrat $C_{15}H_{32}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. F: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α-Piperidino-ε-benzamino-pentan, N-[ε-Benzamino-n-amyl]-piperidin $C_{17}H_{26}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid (Bd. IX, S. 204) (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 175). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74° (v. B., St.). Kp_{10}: 252—254° (v. B., *B.* **40**, 3932 Anm. 1). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (v. B., St.). — $C_{17}H_{26}ON_2+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 126° (v. B.). — Pikrat $C_{17}H_{26}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Wasser). F: 104°; sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser (v. B., St.).

α-Piperidino-ε-[äthyl-cyan-amino]-pentan, N-[ε-(Äthyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin $C_{13}H_{25}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177) mit Piperidin, zuletzt im Wasserbad (v. Braun, *B.* **42**, 2053). — Schwach viscose Flüssigkeit. Kp_{11}: 191—192°. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 140° zu 70% in N-[ε-Äthylamino-n-amyl]-piperidin übergeführt.

α-Piperidino-ε-[propyl-cyan-amino]-pentan, N-[ε-(Propyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin $C_{14}H_{27}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177) und Piperidin, zuletzt im Wasserbad (v. B., *B.* **42**, 2048). — Gelbliche, schwach viscose Flüssigkeit. Kp_9: 196°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 130—140° N-[ε-Propylamino-n-amyl]-piperidin.

α-Piperidino-ε-[butyl-cyan-amino]-pentan, N-[ε-(Butyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin $C_{15}H_{29}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. IV, S. 177) und Piperidin, zuletzt im Wasserbad (v. B., *B.* **40**, 3931). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 206—207°.

α-Piperidino-ε-[isoamyl-cyan-amino]-pentan, N-[ε-(Isoamyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin $C_{16}H_{31}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus [ε-Brom-n-amyl]-isoamyl-cyanamid (Bd. IV, S. 185) und Piperidin, zuletzt im Wasserbad (v. B., *B.* **40**, 3929). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 213—215°. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 130° in N-[ε-Isoamylamino-n-amyl]-piperidin übergeführt.

α-Piperidino-ε-cyananilino-pentan, N-[ε-Cyananilino-n-amyl]-piperidin $C_{17}H_{25}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-cyanamid (Bd. XII, S. 426) und Piperidin im Wasserbad (v. B., *B.* **40**, 3920). — Schwach basisches Öl. Kp_9: 230—232°. — Pikrat $C_{17}H_{25}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 112°.

α-Piperidino-ε-[(γ-phenoxy-propyl)-cyan-amino]-pentan $C_{20}H_{31}ON_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. VI, S. 173) und Piperidin (v. B., *B.* **42**, 2044). — Flüssigkeit. Kp_{10}: ca. 280—288°. — Gibt ein in hygroskopischen, niedrigschmelzenden Blättchen krystallisierendes Jodmethylat.

Bis-[ε-piperidino-n-amyl]-amin $C_{20}H_{41}N_3 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Eine Verbindung $C_{20}H_{41}N_3$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 30.

N-Methyl-N-[ε-(isoamyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{17}H_{35}ON_3 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N-[ε-(Isoamyl-cyan-amino)-n-amyl]-piperidin (s. o.) (v. Braun, *B.* **40**, 3929). — Jodid. Sirup. — $2C_{17}H_{34}N_3\cdot Cl+PtCl_4$. Rote Krystalle (aus heißem Wasser). F: 145°.

N-Methyl-N-[ε-cyananilino-n-amyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{18}H_{29}ON_3 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{18}H_{28}N_3\cdot I$. *B.* Aus N-[ε-Cyananilino-n-amyl]-piperidin (s. o.) und Methyljodid (v. B., *B.* **40**, 3921). Blättchen (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

N.N'-Diphenyl-N.N'-pentamethylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{27}H_{42}O_2N_2$ = $C_5H_{10}N(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus N-Phenyl-piperidin und Pentamethylendibromid bei 100° (v. B., *B.* **41**, 2164). — Dibromid. Sehr hygroskopische Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{27}H_{40}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Blaßgelb. Geht beim Erwärmen mit Wasser in ein rotes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 216° über. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[ε-Cyananilino-n-amyl]-N-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{23}H_{31}ON_3$ = $C_5H_{10}N(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht neben [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-cyanamid bei der Einw. von Bromcyan auf N-Phenyl-piperidin (v. B., *B.* **40**, 3918). — Bromid. Öl. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{23}H_{30}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 121—122°.

N-[ε-(Cyan-p-toluidino)-n-amyl]-N-p-tolyl-piperidiniumhydroxyd $C_{25}H_{35}ON_3$ = $C_5H_{10}N(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{34}N_3\cdot Br$. *B.* Neben N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-p-toluidin bei der Einw. von Bromcyan auf N-p-Tolyl-piperidin (v. B., *B.* **40**, 3922). Sehr hygroskopische Blätter. F: 124—125°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Nitro-α.γ-dipiperidino-β-isobutyl-propan $C_{17}H_{33}O_2N_3$ = $(C_5H_{10}N\cdot CH_2)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-butan (Bd. I, S. 140) und N-Oxymethyl-piperidin (Mousset, *C.* **1902** I, 401). — Krystalle. F: 40°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-[2-Amino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{16}N_2$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-phenyl]-piperidin mit Zinnchlorür + konz. Salzsäure (Lellmann, Just, *B.* **24**, 2103). — Blättchen. F: 45,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. Schmilzt unter partieller Zersetzung bei 217°. Leicht löslich in Wasser.

N-[2-Acetamino-phenyl]-piperidin $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-[2-Amino-phenyl]-piperidin (Kühn, *B.* **33**, 2903). — Hellgelbes Öl. Kp: 340°.

N-Phenyl-N'-[2-piperidino-phenyl]-acetamidin $C_{19}H_{23}N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Phosgen in Toluol mit einer Lösung von N-[2-Acetamino-phenyl]-piperidin in Chloroform auf 40° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Anilin (Kühn, *B.* **33**, 2904). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

N-Phenyl-N'-[2-piperidino-phenyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{21}N_3S$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-[2-Amino-phenyl]-piperidin und Phenylsenföl in Alkohol (Lellmann, Just, *B.* **24**, 2103). — Krystalle. F: 174°.

N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{15}O_2N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur (Spiegel, Utermann, *B.* **39**, 2635, 2636) oder besser mit der berechneten Menge Zinnchlorür + Salzsäure (D: 1,19) unter Kühlung (Sp., U., *B.* **39**, 2636; Sp., Kaufmann, *B.* **41**, 682). — Prismen oder Säulen (aus Ligroin). F: 86°; flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und Benzol, sehr schwer in Wasser (Sp., U.). — Gibt bei der Oxydation mit Caroscher Säure 5-Nitro-1.2-tetramethylen-benzimidazol(?) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3483) (Sp., K.). Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in siedender alkoholisch-schwefelsaurer Lösung N-[4-Nitro-phenyl]-piperidin (Sp., U.). — $C_{11}H_{15}O_2N_3 + 2HCl$. Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft, wenn es nicht vollkommen von Äther befreit ist; gibt im Vakuum HCl ab; wird durch Wasser zersetzt (Sp., U.).

H_2C—CH_2—N— ; H_2C—CH_2—C=N— ; $\cdot NO_2$ (?)

N-[4-Nitro-2-acetamino-phenyl]-piperidin $C_{13}H_{17}O_3N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Spiegel, Utermann, *B.* **39**, 2637). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Ligroin. Verfärbt sich am Licht.

[5-Nitro-2-piperidino-phenyl]-urethan $C_{14}H_{19}O_4N_3$ = $C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (Sp., U., *B.* **39**, 2637). — Blaßgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton), hellgelbe Krystallwarzen (aus Äther + Ligroin). F: 120°.

N.N'-Bis-[5-nitro-2-piperidino-phenyl]-harnstoff $C_{23}H_{28}O_5N_6$ = $[C_5H_{10}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2CO$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen in Toluol auf N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin in Benzol (Sp., U., *B.* **39**, 2637). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 206°.

N-[5-Chlor-4-nitro-2-amino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer salzsauren Lösung von 12,4 g Zinnchlorür in eine kochende Lösung von 5 g N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin in überschüssiger, konzentrierter Salzsäure (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2284). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

N-[4-Amino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[4-Nitro-phenyl]-piperidin mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2284). — Krystalle. F: 40°; sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser (L., G., *B.* **21**, 2285). — Liefert beim Erhitzen mit Äthylnitrit in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung N-Phenyl-piperidin (L., G., *B.* **21**, 2281). Überführung in Farbstoffe durch Oxydation in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder gemeinsame Oxydation mit Phenolen bezw. Aminen: L., G., *B.* **21**, 2287; L., D. R. P. 46938; *Frdl.* **2**, 154. — $C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + H_2O$. Weingelbe Prismen. Rhombisch (LEPPLA, *B.* **21**, 2285). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot (L., G., *B.* **21**, 2285).

N-[4-Acetamino-phenyl]-piperidin $C_{13}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem N-[4-Amino-phenyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 2286). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. — $C_{13}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

N-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin mit alkoh. Schwefelammonium (SPIEGEL, UTERMANN, *B.* **39**, 2635, 2638). — Schwarzrote Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 112,5°.

N-[2.4-Diamino-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{17}N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin mit Zinnchlorür und Salzsäure (SP., U., **39**, 2633). — Prismen (aus Ligroin). F: 76°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwerer in Ligroin. — $C_{11}H_{17}N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 225° (unscharf). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Methylalkohol, sehr schwer in absol. Alkohol.

N-[2.4-Bis-acetamino-phenyl]-piperidin $C_{15}H_{21}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem N-[2.4-Diamino-phenyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid (SP., U., *B.* **39**, 2634). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 183°. — $C_{15}H_{21}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus 5 Tln. Alkohol + 1 Tl. Äther). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

[4-Piperidino-phenylen-(1.3)]-di-urethan $C_{17}H_{25}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-[2.4-Diamino-phenyl]-piperidin und Chlorameisensäure-äthylester in Äther (SP., U., *B.* **39**, 2634). — Tafeln (aus Aceton + Ligroin). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

[4-Piperidino-phenylen-(1.3)]-di-harnstoff $C_{13}H_{19}O_2N_5 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures N-[2.4-Diamino-phenyl]-piperidin (SP., U., *B.* **39**, 2635). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 190°. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

N-[2-Amino-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{18}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-piperidin mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 48). — Tafeln (aus Ligroin). F: 82,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-[2-Acetamino-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-[2-Amino-benzyl]-piperidin, zuletzt im Wasserbade (KÜHN, *B.* **33**, 2901). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Gibt in Chloroform mit Phosgen in Toluol 2-Acetamino-benzylchlorid (Bd. XII, S. 837) und N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-harnstoff (S. 55).

N-[3-Amino-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{18}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[3-Nitro-benzyl]-piperidin mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 49). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112°.

N-[3-Acetamino-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[3-Amino-benzyl]-piperidin und Essigsäureanhydrid (KÜHN, *B.* **33**, 2903). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 95°. — Liefert in Chloroform mit Phosgen in Toluol 3-Acetamino-benzylchlorid (Bd. XII, S. 872) und N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-harnstoff.

N-[4-Amino-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{18}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben N-[3-Chlor-4-amino-benzyl]-piperidin bei der Reduktion von N-[4-Nitro-benzyl]-piperidin mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 43). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin. — $C_{12}H_{18}N_2 + 2HCl$. Nadeln.

N-[4-Acetamino-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Acetat entsteht beim Übergießen von N-[4-Amino-benzyl]-piperidin mit Essigsäureanhydrid (KÜHN, *B.* **33**, 2902). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 146°. Gibt in Chloroform mit Phosgen in Toluol 4-Acetamino-benzylchlorid (Bd. XII, S. 990) und N.N;N'.N'-Bis-pentamethylen-harnstoff. — $C_{14}H_{20}ON_2 + HCl$. Krystalldrusen (aus Alkohol-Äther). F: 218°. — Acetat $C_{14}H_{20}ON_2 + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 114°.

N-[3-Chlor-4-amino-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{17}N_2Cl = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$. *B.* Neben N-[4-Amino-benzyl]-piperidin bei der Reduktion von N-[4-Nitro-benzyl]-piperidin mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 44). — Prismen (aus Ligroin). F: 76° bis 76,5°. — $C_{12}H_{17}N_2Cl + 2HCl$. Gelbe Krystalle.

ω-Amino-ω'-piperidino-o-xylol, N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidin $C_{13}H_{20}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 249, 263. — *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid (Syst. No. 3061) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1703). — Öl. Kp_{20}: 180—182° (SCH.). — Liefert beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und verd. Kalilauge ω-Dibenzolsulfonyl-amino-ω'-piperidino-o-xylol (s. u.) (SCH.; vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 250, 263). Gibt mit 2 Mol o-Xylylendibromid in Gegenwart von 2 Mol alkoh. Kalilauge die Verbindung $C_5H_{10}N(Br)<^{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2}>N(Br)<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 3486). — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich (SCH.).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_2N_4$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf unreines schwefelsaures N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidin in wäßr. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1703; vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 263). — Nadeln. F: 104° (Aufschäumen).

ω-Diäthylamino-ω'-piperidino-o-xylol, N-[2-Diäthylaminomethyl-benzyl]-piperidin $C_{17}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59** [1926], 2330. — *B.* Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit Diäthylamin (SCHOLTZ, *B.* **31**, 428). — Kp_{20}: 175—180° (SCH.). — Gibt mit Methyljodid in Methylalkohol ein Bis-jodmethylat (s. u.) (SCH.). — $C_{17}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt (SCH.). Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (SCH.).

ω-Diisobutylamino-ω'-piperidino-o-xylol, N-[2-Diisobutylaminomethyl-benzyl]-piperidin $C_{21}H_{36}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59** [1926], 2330. — *B.* Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit Diisobutylamin in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 428). — Kp_{20}: 196° bis 198° (SCH.).

ω.ω'-Dipiperidino-o-xylol, N.N'-o-Xylylen-di-piperidin $C_{18}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59** [1926], 2330. — *B.* Durch Einw. von o-Xylylendibromid auf Piperidin unter Zusatz von Wasser bei Zimmertemperatur (PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 592). Bei 8-stdg. Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit Piperidin und Wasser im Druckrohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **31**, 426). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{20}: 190—195° (SCHO.). Stark basisch; gibt in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid ein Bis-jodmethylat (s. u.) (SCHO.). — $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 204° (SCHO.), 208—209° (P., SCHU.). — $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 240° (Zers.) (SCHO.), 247—248° (P., SCHU.). — Pikrat. F: 227° (Zers.) (P., SCHU.).

ω-Dibenzolsulfonylamino-ω'-piperidino-o-xylol, N-[2-(Dibenzolsulfonylamino-methyl)-benzyl]-piperidin $C_{25}H_{28}O_4N_2S_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidin mit Benzolsulfochlorid und verd. Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1704; vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 250, 263). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (SCH.). Unlöslich in Äther (SCH.).

ω-Diäthylamino-ω'-piperidino-o-xylol-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{36}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. — Dijodid $C_{19}H_{34}N_2I_2$. *B.* Aus ω-Diäthylamino-ω'-piperidino-o-xylol und Methyljodid in Methylalkohol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 428). F: 216°.

N.N'-o-Xylylen-di-piperidin-bis-hydroxymethylat, N.N'-Dimethyl-N.N'-o-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{36}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{10})(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{20}H_{34}N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-o-Xylylen-di-piperidin und 2 Mol Methyljodid in Methylalkohol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 427). Nadeln (aus Wasser). F: 234°. Leicht löslich in Wasser.

ω.ω'-Dipiperidino-m-xylol, N.N'-m-Xylylen-di-piperidin $C_{18}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus m-Xylylendibromid und Piperidin in Chloroform (HALFPAAP, *B.* **36**, 1677). — Dickes, braunes Öl; auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

— $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 156°. — $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 223°. — Pikrat $C_{18}H_{28}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 201°.

ω.ω'-**Dipiperidino-p-xylol, N.N'-p-Xylylen-di-piperidin** $C_{18}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus p-Xylylendibromid und Piperidin in Chloroform (MANOUKIAN, *B.* **34**, 2086). — Blätter (aus Alkohol). F: 86°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 215°. — $C_{18}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Verkohlt gegen 250°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{28}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221°.

Amino-piperidino-dicyclopentadien-dihydrid, Amino-piperidino-dihydrodicyclopentadien $C_{15}H_{24}N_2$, Formel I oder II[1]). *B.* Aus Dicyclopentadien-nitrolpiperidin

I. $H_2N \cdot HC$—CH—CH—CH_2—CH; $C_5H_{10}N \cdot HC$—CH—CH—CH (mit CH_2-Brücke)

II. $C_5H_{10}N \cdot HC$—CH—CH—CH_2—CH; $H_2N \cdot HC$—CH—CH—CH (mit CH_2-Brücke)

(S. 43) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (RULE, *Soc.* **89**, 1344). — $C_{15}H_{24}N_2 + 2HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 249° (Zers.).

β.β'-**Dipiperidino-isopropylalkohol** („symm. Dipiperidinhydrin") $C_{13}H_{26}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus α-Dichlorhydrin (Bd. I, S. 364) und Piperidin (LADENBURG, *B.* **14**, 1879) beim Erwärmen in Gegenwart von Natronlauge (NIEMILOWICZ, *M.* **15**, 129). Beim Kochen von α-Dibromhydrin (Bd. I, S. 365) mit Piperidin in Gegenwart von Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1799). Beim Erhitzen von α-Epichlorhydrin (Bd. XVII, S. 6) mit überschüssigem Piperidin im Wasserbade mit oder ohne Zusatz von Natronlauge (N., *M.* **15**, 128). — Krystallisiert schwer. F: 11—12° (N.). Kp_{546}: 288° (N.); Kp_{15}: 171° bis 172° (A.). D^{15}: 0,9812 (A.). — $C_{13}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Pyramiden oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser (N.).

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-dipiperidino-isopropyl]-ester $C_{20}H_{31}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit 4-Amino-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester (Bd. XIV, S. 423) im Rohr auf 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 194748; *Frdl.* **8**, 1001; *C.* **1908** I, 1004). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 158°.

β.γ-**Dipiperidino-propylalkohol** $C_{13}H_{26}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Piperidin mit β-Dibromhydrin (Bd. I, S. 357) und Kalilauge (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1799). — Kp_{23}: 178—180°. D^{15}: 0,9877.

β-**Nitro-γ.γ'-dipiperidino-isobutylalkohol** $C_{14}H_{27}O_3N_3 = (C_5H_{10}N \cdot CH_2)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 1—2 Mol Piperidin in kalter wäßriger Lösung auf 2-Nitro-2-methylol-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 520) (HENRY, *B.* **38**, 2030). Aus N-Oxymethyl-piperidin und β-Nitro-äthylalkohol (H., *C.* **1899** I, 1154; *B.* **38**, 2030). Aus β-Nitro-α.γ-dipiperidino-propan und Formaldehyd in verd. Alkohol (H., *B.* **38**, 2029). — Krystalle (aus Benzol). F: 101—102° (H., *B.* **38**, 2029).

Eine isomere Verbindung $C_{14}H_{27}O_3N_3$ entsteht bei der Einw. von Piperidin auf 2-Nitro-2-methylol-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 520) in heißem Alkohol (HENRY, *B.* **38**, 2030). — Nadeln (aus Äther oder Benzin). F: 79°.

Bis-[piperidino-methyl]-äthyl-carbinol $C_{15}H_{30}ON_2 = (C_5H_{10}N \cdot CH_2)_2C(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Bischlormethyl-äthyl-carbinol (Bd. I, S. 390) mit Piperidin und Wasser im Rohr auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *Frdl.* **8**, 1046; *C.* **1906** II, 932). — Dickes Öl. Kp_{16}: 174°.

γ-**Nitro-δ.δ'-dipiperidino-isoamylalkohol** $C_{15}H_{29}O_3N_3 = (C_5H_{10}N \cdot CH_2)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus γ-Nitro-propylalkohol und N-Oxymethyl-piperidin (HENRY, *C.* **1897** II, 337). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 70—71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther.

N-[2.4-Dinitro-3-oxy-6-acetamino-phenyl]-piperidin, 2.6-Dinitro-3-piperidino-4-acetamino-phenol $C_{13}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und Piperidin in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1049). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 201°.

(O_2N, OH; $C_5H_{10}N$, NO_2; $NH \cdot CO \cdot CH_3$ am Benzolring)

[1]) Zur Konstitution des Dicyclopentadiens vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 223.

N-[2-Oxy-5-acetamino-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 4-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 460) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Piperidin (BAYER & Co., D. R. P. 92309; *Frdl.* **4**, 104). — Prismen (aus Alkohol). F: 159°.

$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$

N-[4-Oxy-3-acetamino-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 2-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 370) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Piperidin (B. & Co., D. R. P. 92309; *Frdl.* **4**, 104). — F: 82°.

$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$

2.5.6-Tribrom-1[1].3[1]-dipiperidino-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{18}H_{25}ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5.6.1'.3'-Pentabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 490) oder seinem Acetat und Piperidin in Benzol (AUWERS, *B.* **32**, 2991; AU., HAMPE, *B.* **32**, 3014). — Krystallinisches Pulver. F: 115—117°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (AU., H.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystallinisches Pulver. F: 235° (AU., H.).

$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$

1[1].5[1]-Dipiperidino-2.6-dioxy-1.5-dimethyl-naphthalin, 2.6-Dioxy-1.5-bis-piperidinomethyl-naphthalin $C_{22}H_{30}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 281. — *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthalin, Piperidin und 40%iger Formaldehyd-Lösung in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 99). — Blättchen. F: 215—220° (Zers.); leicht löslich in verd. Säuren (B. & Co.).

x.x'-Dinitro-3.3'-dipiperidino-benzophenon $C_{23}H_{26}O_5N_4 = [C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 3.3'-Dibrom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) durch Erhitzen mit Piperidin in Alkohol im Druckrohr auf 125° (KUNCKELL, *B.* **37**, 3485). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 190°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig.

α.β-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon, ω-Piperidino-ω-[α-piperidino-benzyl]-acetophenon $C_{25}H_{32}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder **α.α-Dipiperidino-β-phenyl-propiophenon, ω.ω-Dipiperidino-ω-benzyl-acetophenon** $C_{25}H_{32}ON_2 = (C_5H_{10}N)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperidin und ω-Brom-ω-benzal-acetophenon in absol. Alkohol unter Kühlung, neben α- oder β-Piperidino-chalkon (S. 43) (WATSON, *Soc.* **85**, 1322). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; beim Kochen der salzsauren Lösung bilden sich Benzaldehyd und Piperidin. — $C_{25}H_{32}ON_2 + HCl$. Hygroskopischer Niederschlag.

2.5-Dipiperidino-p-chinon $C_{16}H_{22}O_2N_2 = (C_5H_{10}N)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Entsteht neben Hydrochinon beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Chinon mit überschüssigem Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 506). Bei 12-stdg. Stehenlassen einer mit Piperidin versetzten, alkoh. Lösung von Hydrochinon (L., *M.* **9**, 508). — Violettrote Krystalle mit blauem Metallglanz (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, leicht in konz. Salzsäure. Wird von kalter konzentrierter Salzsäure allmählich unter Abscheidung von Piperidin zersetzt. Die neutrale, alkoholische Lösung ist blutrot, die sauren Lösungen sind carminrot.

2-Brom-1-amino-4-piperidino-anthrachinon $C_{19}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 186) mit Piperidin auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 380; *C.* **1902** II, 1375). — Krystallinisch. Löslich in Pyridin und Chloroform mit violettblauer, in Eisessig mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Salzsäure ist orangegelb.

1-Anilino-5-piperidino-anthrachinon $C_{25}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-anilino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 188) mit Piperidin bei Gegenwart von Pyridin im Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 136778; *Frdl.* **6**, 382; *C.* **1902** II, 1375). — Goldglänzende Krystalle. Löst sich

in Chloroform mit bläulichroter, in Eisessig mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Salzsäure ist schwach violett, nach Verdünnen mit Wasser intensiv violett, die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist graublau.

1-p-Toluidino-5-piperidino-anthrachinon $C_{26}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 188) mit Piperidin bei Gegenwart von Pyridin im Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 136778; *Frdl.* **6**, 382; *C.* **1902** II, 1375). — Löslich in Chloroform mit bläulichroter, in Eisessig mit violetter Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure ist violett; die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist schmutzig violett.

1.5-Dipiperidino-anthrachinon $C_{24}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 1.5-Dinitro-anthrachinon und 2 Mol Piperidin (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 377; *C.* **1902** II, 1372). Aus 1.5-Dibrom-anthrachinon und Piperidin (B. & Co.). — F: 192°. Die Lösung in Chloroform ist kirschrot, die Lösung in verd. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure farblos, die Lösung in Eisessig violettblau.

1-Dimethylamino-8-piperidino-anthrachinon $C_{21}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-1-piperidino-anthrachinon (S. 44) mit alkoh. Dimethylamin-Lösung (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 381; *C.* **1902** II, 1372). Aus 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon und Piperidin (B. & Co.). — Braunrote Krystalle. F: 169°.

1-p-Toluidino-8-piperidino-anthrachinon $C_{26}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon mit Piperidin bei Gegenwart von Pyridin im Wasserbad (B. & Co., D. R. P. 136778; *Frdl.* **6**, 382; *C.* **1902** II, 1375). — Krystalle. Löst sich in Chloroform mit violettroter, in Eisessig und in Salzsäure mit violetter, in rauchender Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

1.5-Diamino-4.8-dipiperidino-anthrachinon $C_{24}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 210) mit Piperidin auf 90—100° (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 380; *C.* **1902** II, 1375). — Krystalle. Löslich in Pyridin und Chloroform mit blauer, in Eisessig mit grüner Farbe. Die gelbgrüne Lösung in konz. Salzsäure bleibt beim Verdünnen unverändert.

l) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Amino-carbonsäuren.

Piperidinoessigsäure-piperidid $C_{12}H_{22}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von 3—4 Mol Piperidin mit 1 Mol glyoxal-di-schwefligsaurem Natrium (Bd. I, S. 760) und einigen Tropfen Wasser auf 100° (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3255). — Pyramiden (aus Äther). F: 51°. Kp: ca. 250°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{12}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 212°.

3-Amino-benzoesäure-piperidid, N-[3-Amino-benzoyl]-piperidin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von N-[3-Nitro-benzoyl]-piperidin mit Schwefelammonium (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2247). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. Fast unlöslich in Äther, löslich in Alkohol. — $2C_{12}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

α-Benzamino-zimtsäure-piperidid $C_{21}H_{22}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α-Benzimino-hydrozimtsäure-piperidid $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, S. 66.

α-Benzamino-3-acetoxy-zimtsäure-piperidid $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-Benzimino-3-acetoxy-hydrozimtsäure-piperidid $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, S. 67.

α-Benzamino-4-methoxy-zimtsäure-piperidid $C_{22}H_{24}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-Benzimino-4-methoxy-hydrozimtsäure-piperidid $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, S. 67.

2-Amino-phenylglyoxylsäure-piperidid, Isatinsäure-piperidid $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus Isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2506). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Monoklin. F: 135°. — Ist gegen stark verd. Mineralsäuren längere Zeit beständig; wird von starken Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

2-Benzamino-phenylglyoxylsäure-piperidid, N-Benzoyl-isatinsäure-piperidid $C_{20}H_{20}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-isatin und Piperidin in Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2510). — Farblose Blättchen (aus Ligroin). F: 138° bis 140°.

5-Chlor-2-amino-phenylglyoxylsäure-piperidid, 5-Chlor-isatinsäure-piperidid $C_{13}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2509). — Gelbe Krystalle. F: 185°.

H_2N
$C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3$
Cl

5-Brom-2-amino-phenylglyoxylsäure-piperidid, 5-Brom-isatinsäure-piperidid $C_{13}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2508). — Gelbliche Säulen. F: 208°.

H_2N
$C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3$
Br

3.5-Dibrom-2-amino-phenylglyoxylsäure-piperidid, 3.5-Dibrom-isatinsäure-piperidid $C_{13}H_{14}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 5.7-Dibrom-isatin mit warmem absolutem Alkohol und fügt 2 Mol Piperidin zu (SCHOTTEN, *B.* **24**, 2606). — Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2509; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 738). F: 152° (SCH.). Mäßig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (SCH.).

$H_2N \;\; Br$
$C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2$
Br

5-Nitro-2-amino-phenylglyoxylsäure-piperidid, 5-Nitro-isatinsäure-piperidid $C_{13}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2509). — Hellgelbe Blättchen. F: 198°.

H_2N
$C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3$
NO_2

3.6-Dipiperidino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{22}H_{30}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 4 Mol Piperidin oder von 2 Mol Piperidin und 2 Mol Natron auf 3.6-Dichlor- oder 3.6-Dijod-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Bd. X, S. 902, 903) (GUINCHARD, *B.* **32**, 1744). — Dunkelviolette Krystalle. F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. Gibt mit Säuren keine Salze. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-2.5-diäthylester (Bd. X, S. 1046).

O
$C_5H_{10}N \cdot \quad \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \quad \cdot NC_5H_{10}$
O

m) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und einer Oxy-azo-Verbindung.

4'-Dimethylamino-4-piperidinomethyl-azobenzol $C_{20}H_{26}N_4 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von N-[4-Amino-benzyl]-piperidin in salzsaurer Lösung und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Dimethylanilin (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 44). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol).

n) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und heterocyclischen Verbindungen.

γ-Piperidino-propylenoxyd, N-[β.γ-Oxido-propyl]-piperidin („α-Epipiperidinhydrin") $C_8H_{15}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot HC\!<\!\underset{O}{}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Kochen von Chlorhydrinpiperidin (S. 27) in absol. Äther mit festem Natriumhydroxyd (NIEMIŁOWICZ, *M.* **15**, 119). — Flüssig. Kp: 198°.

N.N'-Furfuryliden-di-piperidin $C_{15}H_{24}ON_2 = (C_5H_{10}N)_2CH \cdot \overset{HC=\!=CH}{C \cdot O \cdot CH}$. *B.* Aus Piperidin und Furfurol (DE CHALMOT, *A.* **271**, 14). — Flüssig. Kp_{14}: 157—158,5°. — $C_{15}H_{24}ON_2 + 2HCl$. Sehr hygroskopisch.

3.3-Dipiperidino-phthalid $C_{18}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4\!<\!\overset{C(NC_5H_{10})_2}{\underset{CO}{}}\!>\!O$. Als 3.3-Dipiperidino-phthalid wurde zeitweise Phthalsäure-dipiperidid (S. 49) aufgefaßt.

Oxim des 1-Piperidino-6.8-oxido-p-menthanons-(2), Pinolnitrolpiperidin $C_{15}H_{26}O_2N_2 = (C_5H_{10}N)(CH_3)C<\overset{CH \text{———} O \text{———}}{\underset{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH}} \overset{CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Pinolnitrosochlorid (Bd. XVII, S. 45) und Piperidin in Alkohol (WALLACH, OTTO, *A.* **253**, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{26}O_2N_2 + HCl$. Pulver. Schwer löslich in Wasser.

3-Piperidino-phthalid, Phthalaldehydsäure-pseudopiperidid $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4<\overset{CH(NC_5H_{10})}{\underset{CO}{}}>O$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und Piperidin (GLOGAUER, *B.* **29**, 2039). — Nädelchen (aus Äther). F: 97°.

4-Piperidino-cumarin, Benzotetronsäurepiperidid $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_4<\overset{C(NC_5H_{10}):CH}{\underset{O\text{————}CO}{}}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzotetronsäure (Bd. XVII, S. 488) oder Benzotetronsäurebromid (Bd. XVII. S. 332) mit Piperidin (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 206). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer in Petroläther.

Brenzschleimsäure-piperidid, N-Furfuroyl-piperidin $C_{10}H_{13}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot \overset{HC\text{——}CH}{C\cdot O\cdot CH}$. *B.* Beim Erwärmen von Furfuroylchlorid mit Piperidin in Gegenwart von Kalilauge auf dem Wasserbad (BAUM, *B.* **37**, 2953). — Rhomboeder. F: 58°. Unter vermindertem Druck destillierbar. Sehr leicht löslich. Färbt sich am Licht gelb.

Furfurylidenphenylessigsäure-piperidid $C_{18}H_{19}O_2N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot \overset{HC\text{——}CH}{C\cdot O\cdot CH}$. *B.* Man mischt Furfuryliden-phenylessigsäure mit Phosphorpentachlorid und behandelt das erhaltene Chlorid mit Piperidin in Benzol (RÖHMER, *B.* **31**, 282). — Pfefferartig schmeckende Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

Cineolsäure-monopiperidid $C_{15}H_{25}O_4N = (C_5H_{10}N\cdot CO)(CH_3)\overset{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}{C\text{—}O\text{—}C(CH_3)_2}$ oder $(HO_2C)(CH_3)\overset{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot NC_5H_{10}}{C\text{—}O\text{—}C(CH_3)_2}$. *B.* Aus Cineolsäureanhydrid (Bd. XIX, S. 160) und Piperidin in trocknem Äther (ELKELES, *A.* **271**, 21). — Spieße. F: 151—152°. — $AgC_{15}H_{24}O_4N$. Schwer löslich.

β-Piperidino-β-[α-furyl]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{17}H_{25}O_5N = C_5H_{10}N\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot \overset{HC\text{——}CH}{C\cdot O\cdot CH}$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Furfurylidenmalonsäure-diäthylester mit Piperidin (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 816). — Nadeln (aus Äther). F: 35—37°.

α-Benzimino-β-[α-furyl]-propionsäure-piperidid bezw. α-Benzamino-β-[α-furyl]-acrylsäure-piperidid, Furfurylidenhippursäurepiperidid $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot \overset{HC\text{——}CH}{C\cdot O\cdot CH}$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot \overset{HC\text{——}CH}{C\cdot O\cdot CH}$. *B.* Bei der Einw. von Piperidin auf 2-Phenyl-4-furfuryliden-oxazolon-(5) (Syst. No. **4444**) in alkoh. Lösung (ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 285). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 162—163°.

Pulvinsäure-piperidid („Pulvinpiperidinsäure") $C_{23}H_{21}O_4N = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(C_6H_5):\overset{OC\text{——}CH\cdot C_6H_5}{C\cdot O\cdot CO}$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(C_6H_5):\overset{HO\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5}{C\cdot O\cdot CO}$. *B.* Das Piperidinsalz entsteht beim Zusammenreiben von Pulvinsäurelacton (Bd. XIX, S. 182) mit Piperidin und etwas Alkohol (SCHENCK, *A.* **282**, 32). — Die freie Säure ist sehr leicht zersetzlich. — $KC_{23}H_{20}O_4N + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_{23}H_{20}O_4N)_2$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{23}H_{21}O_4N$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199—220°.

Piperidinomethylmorphimethin $C_{24}H_{32}O_2N_2$ = $C_5H_{10}N \cdot C_{14}H_9O(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ s. bei Morphin, Syst. No. 4785.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid $C_{15}H_{25}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050. — *B.* Aus Piperidin und [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid, neben [d-Campher]-β-sulfonsäure-piperidid (S. 82) (ARMSTRONG, L., *Soc.* **81**, 1449). — Prismen (aus Aceton), Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 728). F: 140°; $[\alpha]_D^{18}$: +32,2° (Chloroform; c = 5) (A., L.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 1346.

O_2S———O / HC—C(CH₃)—C·NC₅H₁₀ / C(CH₃)₂ / H₂C—CH——CH₂ oder H₂C—SO₂—O / H₂C—C——C·NC₅H₁₀ / C(CH₃)₂ / H₂C—CH——CH₂

α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid $C_{15}H_{24}O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-chlorid und Piperidin in Äther (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 113°; $[\alpha]_D^{15}$: +111° (Chloroform; c = 3) (ARMSTRONG, L., *Soc.* **81**, 1452). — Liefert bei der Reduktion [d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid (A., L.).

O_2S———O / HC—C(CH₃)—C·NC₅H₁₀ / C(CH₃)₂ / H₂C—CH——CHBr oder H₂C—SO₂—O / H₂C—C——C·NC₅H₁₀ / C(CH₃)₂ / H₂C—CH——CHBr

β-Nitro-α-piperidino-α-[3.4-methylendioxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{20}O_4N_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH[CH(NO_2) \cdot CH_3] \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Isosafrolpseudonitrosit (Bd. XIX, S. 37) mit Piperidin, neben 1²-Nitro-isosafrol (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** I, 9). — F: 134°.

γ-Nitro-β-piperidino-α-[3.4-methylendioxy-phenyl]-propan $C_{15}H_{20}O_4N_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Aus Safrolpseudonitrosit (Bd. XIX, S. 40) und Piperidin (ANGELI, *G.* **23** II, 129, 133). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 83°.

β-[3.4-Methylendioxy-phenyl]-acrylsäure-piperidid, 3.4-Methylendioxy-zimtsäure-piperidid, Piperonylidenessigsäure-piperidid, Methylenätherkaffeesäure-piperidid $C_{15}H_{17}O_3N$ = $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *B.* Man erwärmt Methylenätherkaffeesäure (Bd. XIX, S. 278) mit Phosphorpentachlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Piperidin in Benzol (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1196). — Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). F: 80°. Unlöslich in verd. Säuren.

Piperinsäure-piperidid, Piperin $C_{17}H_{19}O_3N$ = $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. *V.* Findet sich in den unreifen Früchten („schwarzer Pfeffer") und in den Kernen der reifen Früchte („weißer Pfeffer") von Piper nigrum (OERSTEDT, *Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik* **29**, 80; PELLETIER, *A. ch.* [2] **16**, 344; *Schw.* **32**, 436; *A. ch.* [2] **51**, 199; *A.* **6**, 33; LIEBIG, *A.* **6**, 36; REGNAULT, *A. ch.* [2] **68**, 158; VARRENTRAPP, WILL, *A.* **39**, 283). Findet sich ferner im langen Pfeffer (reife Früchte von P. longum und P. officinarum) (BAUER, HILGER, *C.* **1896** I, 1214; WANGERIN, *Pharm. Ztg.* **48**, 454), in den Früchten von P. Clusii (Aschantipfeffer) (STENHOUSE, *Pharm. J.* [1] **14**, 363; *A.* **95**, 106; HERLANT, *Pharm. J.* [3] **25**, 643) und von P. Lowong (PEINEMANN, *Ar.* **234**, 245, 251) sowie in der Wurzelrinde von Artanthe geniculata (unechte Jaborandi) (PECKOLT, *Apoth. Ztg.* **10**, 471). — *B.* Beim Erwärmen von Piperidin mit Piperinsäurechlorid in Benzol (RÜGHEIMER, *B.* **15**, 1391). — *Darst.* Man kocht gepulverten Pfeffer ¼ Stunde mit Kalkmilch, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Äther aus (CAZENEUVE, CAILLOT, *Bl.* [2] **27**, 291). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin), Säulen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (DAUBER, *A.* **74**, 204; SCHABUS, *J.* **1854**, 525; JAEGER, *Z. Kr.* **44**, 574). Krystallisiertes Piperin ist fast geschmacklos; die alkoh. Lösung dagegen schmeckt brennend scharf (PE., *A. ch.* [2] **16**, 343, 344; OE.; vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56** [1923], 700). F: 128—129,5° (RÜ.), 129,5° (PEI.). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 378; *Fr.* **43**, 166; vgl. MADAN, *Soc.* **79**, 922. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther (RÜ.; PE., *A. ch.* [2] **16**, 345; PEI.). Wird von verd. Säuren nicht angegriffen; konz. Salzsäure färbt gelb, konz. Schwefelsäure rot; die rote Farbe verschwindet auf Zusatz von Wasser (PE., *A. ch.* [2] **16**, 343, 345; vgl. DUFLOS, *Schweiggers J. f. Chemie u. Physik* **61**, 221). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ,

C. **19**, 665. — Piperin liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Piperidin und Piperinsäure (Bd. XIX, S. 281) (v. BABO, KELLER, *J. pr.* [1] **72**, 55; *J.* **1857**, 413; FITTIG, MIELCK, *A.* **152**, 27). Farbreaktionen mit anorganischen Salzen und Säuren, mit α-Naphthol, α-Nitroso-β-naphthol und α-Naphthylaminsulfat: REICHARD, *P. C. H.* **46**, 936. Farbreaktion mit Gallussäure in Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure: LABAT, *Bl.* [4] **5**, 745. — Über Mikro-Reaktionen s. BOLLAND, *M.* **29**, 984. Quantitative Bestimmung von Piperin in den Handelssorten des Pfeffers: CAZ., CAI., *Bl.* [2] **27**, 291; JOHNSTONE, *P. C. H.* **30**, 358; *C.* **1889**, 481. — $2C_{17}H_{19}O_3N+HI+2I$. Stahlblaue Nadeln. F: ca. 145°; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und heißem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 328). — $2C_{17}H_{19}O_3N+HCl+HgCl_2$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HINTERBERGER, *A.* **77**, 204). — $4C_{17}H_{19}O_3N+2HCl+PtCl_4$. Dunkelorangerote Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser unter Zersetzung, ziemlich leicht in Alkohol (WERTHEIM, *A.* **70**, 60; vgl. VARRENTRAPP, WILL, *A.* **39**, 285).

α-Methyl-piperinsäure-piperidid, Methylpiperin $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<^O_O>CH_2$. *B.* Man erwärmt α-Methyl-piperinsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und behandelt das Reaktionsprodukt mit Piperidin in Benzol (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und in verd. Säuren.

α-Äthyl-piperinsäure-piperidid, Äthylpiperin $C_{19}H_{23}O_3N$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<^O_O>CH_2$. *B.* Analog Methylpiperin (SCH., *B.* **28**, 1196). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°.

α-Phenyl-piperinsäure-piperidid, Phenylpiperin $C_{23}H_{23}O_3N$ = $C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<^O_O>CH_2$. *B.* Analog Methylpiperin (SCH., *B.* **28**, 1196). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

Bis-[γ-piperidino-propylen]-dioxyd („dimeres Epipiperidinhydrin"), **Biolin** $C_{16}H_{30}O_2N_2$ = $O<^{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NC_5H_{10})}_{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NC_5H_{10})}>O$ oder $O<^{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot NC_5H_{10})}_{CH(CH_2\cdot NC_5H_{10})\cdot CH_2}>O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer wäßr. Lösung von N.N-[β-Oxy-trimethylen]-piperidiniumchlorid (?) (S. 35) mit 10%iger Natronlauge (NIEMILOWICZ, *M.* **15**, 123). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 109°. Siedet gegen 350°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — $C_{16}H_{30}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3.6-Dipiperidino-fluoran, N.N; N'.N'-Bis-pentamethylen-rhodamin $C_{30}H_{30}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Fluoresceinchlorid (Bd. XIX, S. 147) mit Piperidin auf 220° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Alkohol und Salzsäure im Wasserbad (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1387). — Violetter, flockiger Niederschlag. Sehr beständig gegen Alkalien. — $C_{30}H_{30}O_3N_2+2HCl$. Leicht löslich. — $C_{30}H_{30}O_3N_2+2HCl+PtCl_4$. Violetter, amorpher Niederschlag.

$C_6H_4<^{CO}>O$, $>C<$, $C_5H_{10}N\cdot$, $\cdot NC_5H_{10}$, O

o) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Wasserstoffperoxyd.

N-Oxy-piperidin bezw. Piperidin-N-oxyd $C_5H_{11}ON = C_5H_{10}N\cdot OH$ bezw. $C_5H_{10}N<^H_O$. Zur Konstitution vgl. HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3228. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2688). — *B.* Durch Oxydation von Piperidin mit der berechneten Menge 3%igem Wasserstoffperoxyd (WO., *B.* **25**, 2780; **26**, 2991). Neben Äthylen und N-Äthyl-piperidin beim Erhitzen von N-Äthyl-piperidin-N-oxyd (S. 17) auf 142° (WERNICK, WO., *B.* **31**, 1560). Neben Propylen beim Erwärmen von N-Propyl-piperidin-N-oxyd (S. 18) (AUERBACH, WO., *B.* **32**, 2513). — Blättchen (aus Äther). F: 39° (WO., *B.* **25**, 2781; DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1796). Kp_{35}: 110—111° (WO., *B.* **26**, 2991). Destilliert bei Atmosphärendruck unter schwacher Zersetzung (WO., *B.* **26**, 2991) bei 173° (AU., WO.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 805,6 kcal/Mol (DE.). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (WO., *B.* **25**, 2781). — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit Kaliumhydroxyd Pyridin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 134) (WO., *B.* **25**, 2782; **26**, 2991). Bei der Oxydation mit überschüssiger Salpetersäure (WO.,

B. **26**, 2992) oder mit salpetriger Säure (MA., Wo.) erhält man Bernsteinsäure. Reduziert Edelmetallsalze sowie Kupfersalze (Wo., *B.* **25**, 2781; WE., Wo.). Beim Behandeln von salzsaurem Piperidin-N-oxyd mit Kupferacetat-Lösung entsteht eine Verbindung C_5H_9ON (?) (F: 129°) (S. 15) (Wo., *B.* **25**, 2785). Bei Einw. von Zink und Salzsäure erhält man Piperidin (Wo., *B.* **26**, 2992). Reagiert mit Natriumdisulfit unter Bildung von Piperidin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) (Wo., *B.* **26**, 2993). Bei Einw. von Methyljodid in Äther entsteht jodwasserstoffsaures N-Methyl-piperidin-N-oxyd (S. 16) (HA., Wo.). Reagiert mit Benzylchlorid in Äther unter Bildung von salzsaurem N-Benzyl-piperidin-N-oxyd (HA., Wo.). Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht N-Benzoyloxy-piperidin (s. u.) (WE., Wo.; MA., Wo.). Liefert beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol Piperidin-N-dithiocarbonsaures Piperidin (MA., Wo.). Gibt mit Phenylisocyanat in Benzol N-Anilinoformyloxy-piperidin (s. u.) (HA., Wo.). Mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in Eisessig entsteht die Verbindung $C_{13}H_{21}O_2N_3$ (s. u.) (Wo., *B.* **26**, 2991). Reagiert nicht mit 4-Nitro-phenylhydrazin (HA., Wo.). — $C_5H_{11}ON+HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 141° (WE., Wo.; AU., Wo.). — Hydrobromid. Krystalle. F: 130° (Wo., *B.* **25**, 2781).

Verbindung $C_{13}H_{21}O_2N_3$. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches von 1 Mol Piperidin-N-oxyd und 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (Wo., *B.* **26**, 2991). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

N-Benzoyloxy-piperidin $C_{12}H_{15}O_2N = C_5H_{10}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. GAMBARJAN, *B.* **58** [1925], 1776. — *B.* Durch Benzoylierung von Piperidin-N-oxyd nach SCHOTTEN-BAUMANN (WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1561; MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2687). — Krystalle (aus Äther). F: 66° (MA., Wo.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man Benzoesäure (MA., Wo.).

N-Anilinoformyloxy-piperidin, Carbanilsäurederivat des N-Oxy-piperidins $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_5H_{10}N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen Piperidin-N-oxyd und Phenylisocyanat in kaltem Benzol (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3230, 3236). — Krystalle. F: 105—106°. — Bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure entstehen Piperidin und Anilin. Gibt beim Kochen mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol O-Piperidino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid.

O-Piperidino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid [1]) $C_{18}H_{21}O_3N_5 = C_5H_{10}N\cdot O\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $C_5H_{10}N\cdot O\cdot C(NH\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen N-Anilinoformyloxy-piperidin mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (HA., Wo., *B.* **37**, 3237). — Gelbes, amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 211°.

N.N'-Thio-di-piperidin $C_{10}H_{20}N_2S = (C_5H_{10}N)_2S$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (RUFF, GEISEL, *B.* **37**, 1594 Anm.). — *B.* Aus Schwefelstickstoff N_4S_4 und Piperidin (SCHENCK, *A.* **290**, 179). Bei Einw. von „Schwefeldichlorid" SCl_2 auf Piperidin in Äther (MICHAELIS, *B.* **28**, 1013). — Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Methylalkohol). F: 74° (M.), 73—74° (SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (SCH.; M.). Löslich in Säuren; bei längerem Aufbewahren der sauren Lösungen tritt Abscheidung von Schwefel ein (SCH.; M.). — Pikrat $C_{10}H_{20}N_2S+2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 144—145° (M.). — $C_{10}H_{20}N_2S+2HCl+PtCl_4$. Brauner Niederschlag. Etwas löslich in siedendem Alkohol (M.).

N.N'-Dithio-di-piperidin $C_{10}H_{20}N_2S_2 = [C_5H_{10}N\cdot S—]_2$. *B.* Bei Einw. von Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Piperidin in kaltem Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **28**, 166). — Blättchen (aus Alkohol). F: 64°. Unlöslich in Säuren (M., *B.* **28**, 1013). Wird durch Säuren in Piperidin, Schwefeldioxyd und Schwefel zersetzt (M., L.).

p) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und HOCl sowie HOBr.

N-Chlor-piperidin $C_5H_{10}NCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige, alkalische oder Chloroform-Lösung von Piperidin (BALLY, *B.* **21**, 1775). Bei der Einw. von Chlorkalk auf Piperidin in wäßriger Lösung (BA.; LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 1922; L., SCHWADERER, *B.* **22**, 1318). Beim Behandeln von Piperidin mit einer konz. Alkalihypochlorit-Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [3] **19**, 614; *C. r.* **126**, 1795). Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf N-Methyl-piperidin (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1641). — Stechend riechendes Öl. Kp_{39}:

[1]) Die von den Autoren angenommene Konstitution ist unwahrscheinlich. Vermutlich liegt das ω-[4-Nitro-phenyl]-carbazinsäure-Derivat des N-Oxy-piperidins $C_5H_{10}N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (N ber. 20%, gef. 19,73%) vor. Die Bd. XV, S. 480 als O-Dibenzylamino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid beschriebene Verbindung dürfte das ω-[4-Nitro-phenyl]-carbazinsäure-Derivat des N.N-Dibenzyl-hydroxylamins darstellen (Beilstein-Redaktion).

58°; Kp_{30}: 55° (D.); Kp_{25}: 52° (L., G.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (L., G.). D_4^{17}: 1,0517; D_4^0: 1,0667 (D.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 789,6 kcal/Mol (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (L., G.). — Scheidet beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen, salzsaures Piperidin ab (BA.; L., *B.* **21**, 1924). Liefert beim Kochen mit Wasser Piperidin (L., *B.* **21**, 1924). Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure erhält man neben freiem Chlor salzsaures Piperidin (L.). Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge Dipiperidein $(C_5H_8N)_2$ (S. 134) (L., SCH.; D.).

N-Brom-piperidin $C_5H_{10}NBr$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypobromit (DELÉPINE, *Bl.* [3] **19**, 615; *C. r.* **126**, 1795; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 559) oder Calciumhypobromit (LELLMANN, SCHWADERER, *B.* **22**, 1327) auf Piperidin. — Gelbes, stark riechendes Öl. Zersetzt sich leicht unter Bildung von Piperidin-hydrobromid (L., SCH.; D.). Liefert mit alkoh. Kalilauge Dipiperidein $(C_5H_8N)_2$ (S. 134) (L., SCH.).

q) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und schwefliger Säure.

Schwefligsäure-monopiperidid, Piperidin-N-sulfinsäure $C_5H_{11}O_2NS = C_5H_{10}N \cdot SO_2H$. *B.* Aus Piperidin und Schwefeldioxyd in Äther (MICHAELIS, *B.* **28**, 1015). Beim Aufbewahren von Schwefligsäure-dipiperidid (S. 83) an feuchter Luft (M.). — Zerfließliche Nadeln. F: 70°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Wird von Säuren sofort zersetzt.

Benzolsulfonsäure-piperidid, N-Benzolsulfonyl-piperidin $C_{11}H_{15}O_2NS = C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Piperidin mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Alkalilauge (O. HINSBERG, *A.* **265**, 182; SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3689). Aus Piperidin und Benzolsulfochlorid in Äther (A. GINSBERG, *B.* **36**, 2706) oder in Wasser (FRANCHIMONT, TAVERNE, *R.* **15**, 72). — Prismen. F: 93—94° (HI.), 92—93° (GI.; FR., TA.), 92° (SCHO., SCHL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem (SCHO., SCHL.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Piperidin und Benzolsulfochlorid gespalten (HI.). Gibt beim Auflösen in absol. Salpetersäure bei 0° N-Nitro-piperidin (FR., TA.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer wäßriger Lösung δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure (Bd. XI, S. 46) (SCHO., SCHL.).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-piperidid $C_{12}H_{16}O_4N_2S = C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid in Äther auf Piperidin in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3054). — Blättchen. F: 85°.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{25}O_3NS$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050. — *B.* Neben [d-Campher]-β-sulfonsäure-pseudopiperidid (S. 79) aus Piperidin und [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid (ARMSTRONG, LOWRY,

```
     C5H10N·SO2·HC—C(CH3)—CO               H2C—C(CH2·SO2·NC5H10)·CO
I.               |  C(CH3)2 |         II.    |  C(CH3)2            |
              H2C—CH ——— CH2               H2C—CH ——————————————— CH2
```

Soc. **81**, 1449, 1450). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (A., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 729). F: 56°; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{10}$: +33,6° (Chloroform; c = 10) (A., L.).

α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{24}O_3NBrS$, Formel III oder IV. *B.* Aus α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-chlorid und Piperidin nach SCHOTTEN-BAUMANN

```
     C5H10N·SO2·HC—C(CH3)—CO               H2C—C(CH2·SO2·NC5H10)·CO
III.             |  C(CH3)2 |         IV.    |  C(CH3)2            |
              H2C—CH ——— CHBr              H2C—CH ——————————————— CHBr
```

(LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050, 1051). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch. F: 75°. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1346.

α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{24}O_3NBrS$, Formel V. *B.* Neben α.α'-Dibrom-[d-campher]-π-sulfonsäure-piperidid bei 6-stdg. Erhitzen von α.α'-Dibrom-[d-campher]-π-sulfochlorid mit Piperidin auf dem Wasserbad (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 570, 572). Aus α-Brom-[d-campher]-π-sulfochlorid und Piperidin auf dem Wasserbad (L.). — Hellgelbe Platten (aus Benzol). F: 152°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

```
    H2C ——— C(CH3) ————————— CO            H2C ——— C(CH3) ————————— CO
V.   |  CH3·C·CH2·SO2·NC5H10  |       VI.   |  CH3·C·CH2·SO2·NC5H10  |
    H2C ——— CH —————————————— CHBr          H2C ——— CH —————————————— CBr2
```

α.α'-Dibrom-[d-campher]-π-sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{23}O_3NBr_2S$, Formel VI. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (L., *Soc.* **75**, 571; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 729). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

Diphenylmethan-disulfonsäure-(4.4')-dipiperidid $C_{23}H_{30}O_4N_2S_2$ = $(C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2CH_2$. *B.* Aus Diphenylmethan-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid und Piperidin (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 409). — Blättchen (aus Aceton). F: 171—172°. Löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Essigester.

Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (?)-dipiperidid $C_{23}H_{28}O_5N_2S_2$ = $(C_5H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid und Piperidin (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 406). — Tafeln (aus kaltem Alkohol) oder Prismen (aus Essigester). F: 168°.

Schwefligsäure-dipiperidid $C_{10}H_{20}ON_2S$ = $(C_5H_{10}N)_2SO$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Thionylchlorid auf 4 Mol Piperidin in gekühltem wasserfreiem Petroläther (MICHAELIS, *B.* **28**, 1014). — Blättchen (aus Äther). F: 46°. Leicht löslich in Äther und Petroläther. — Wird von Wasser, Säuren und Alkalilaugen in Piperidin und Schwefeldioxyd zersetzt. Liefert beim Aufbewahren an feuchter Luft Schwefligsäure-monopiperidid (S. 82).

r) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Schwefelsäure.

Schwefelsäure-monopiperidid, Piperidin-N-sulfonsäure $C_5H_{11}O_3NS$ = $C_5H_{10}N \cdot SO_3H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht, wenn man Schwefeltrioxyd auf Piperidin in äther. Lösung einwirken läßt und das von Äther befreite Reaktionsprodukt mit überschüssigem Barytwasser behandelt (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2758, 2762). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — $Ba(C_5H_{10}O_3NS)_2$. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure in wäßr. Lösung Piperidinsulfat und Bariumsulfat. Beim Behandeln mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhält man schwefelsaures Piperidin und Piperidin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378).

Schwefelsäure-dipiperidid $C_{10}H_{20}O_2N_2S$ = $(C_5H_{10}N)_2SO_2$. *B.* Bei Einw. von Sulfurylchlorid auf Piperidin in wasserfreiem Äther (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2012). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 93°. Kp: 230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser. — Wird von konz. Salzsäure bei 200° in Piperidin und Schwefelsäure zerlegt. Liefert bei der Einw. von Chlor in Eisessig eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_4N_2Cl_4S$ (s. u.). Gibt bei 6—8-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad Schwefelsäure-bis-[x.x-dibrom-piperidid]. Wird beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung zu Sulfuryl-bis-[δ-amino-n-valeriansäure] (Bd. IV, S. 419) oxydiert.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_4N_2Cl_4S$, vielleicht $\left[OC{<}{\begin{smallmatrix}CHCl \cdot CH_2\\ CHCl \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}N\right]_2 SO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelsäure-dipiperidid in Eisessig (T., FR., *B.* **27**, 2013). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in warmer Natronlauge.

Schwefelsäure-bis-[x.x-dibrom-piperidid] $C_{10}H_{16}O_2N_2Br_4S$ = $(C_5H_8NBr_2)_2SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Schwefelsäure-dipiperidid mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (T., FR., *B.* **27**, 2013). — Krystalle (aus Eisessig). F: 203—204° (Zers.). Sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Unlöslich in warmer Natronlauge.

s) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und salpetriger Säure.

N-Nitroso-piperidin $C_5H_{10}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot NO$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (WERTHEIM, *A.* **127**, 81). — *B.* Bei Einw. von nitrosen Gasen auf Piperidin (WE.; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **38**, 83). Aus Piperidin und Alkalinitrit in schwefelsaurer Lösung (SCHOTTEN, *B.* **15**, 425; BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 202; KNORR, *A.* **221**, 298). Neben N-Nitro-piperidin bei gelindem Erwärmen von trocknem Piperidinnitrat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BAMBERGER, KIRPAL, *B.* **28**, 536). Aus Piperidin und Nitrosylchlorid (SSOLONINA, Ж. **30**, 452; *C.* **1898** II, 888). — Hellgelbes Öl. Kp: 218° (SCH.), 215° bis 217° (VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 282), 214—217° (LADENBURG, ROTH, *B.* **17**, 513; SSO.); Kp_{721}: 215° (BA., KI.); Kp_{23}: 110° (V., WA.); Kp_{13}: 102° (BR.). $D^{18,5}$: 1,0659 (WE.); $D_4^{18,5}$: 1,0631 (BR.). $n_\alpha^{18,5}$: 1,4894; $n_D^{18,5}$: 1,4933; $n_\gamma^{18,5}$: 1,5120 (BR.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in verd. Säuren, äußerst leicht in konz. Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure (WE.). Kritische Lösungstemperatur im System mit Wasser: FLASCHNER, *Soc.* **95**, 678. Reagiert neutral (WE.). — Liefert bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an einer Platinanode eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ (S. 84), eine Säure vom Schmelzpunkt 176—178°, eine Säure $C_5H_{11}O_2N$ (Schmelzpunkt des Chloroplatinats 170°) und andere Produkte (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *B.* **30**, 533; **31**, 2272); an der Kathode treten N-Amino-piperidin und Piperidin auf (A., *Z. El. Ch.* **2**, 578). Zerfällt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Piperidin und Ammoniak (WE.). Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung erhält man N-Amino-piperidin und in geringer Menge N.N'-Azopiperidin (S. 91) (KN.). Spaltet sich beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 100° (WE.) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Toluol-Lösung (V., WA.) in Piperidin und Nitrosylchlorid.

Liefert in Chlorwasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ein krystallinisches Salz, das durch weitere Aufnahme von Chlorwasserstoff in einen Sirup der Zusammensetzung $C_5H_{10}ON_2 + 2HCl$ übergeht (WE.). Gibt bei der Einw. von Natrium in Äther neben anderen Produkten Dipiperidyl-(4.4') (Syst. No. 3461) (A., *B.* **31**, 2278).

Base $C_{10}H_{18}N_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (AHRENS, *B.* **30**, 534). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von N-Nitroso-piperidin in schwefelsaurer Lösung an einer Platinanode (A., *Z. El. Ch.* **2**, 579; vgl. A., *B.* **30**, 533; **31**, 2272). — Krystalle (aus Aceton). F: 96—97°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (A., *B.* **30**, 534). Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad zwei Basen $C_5H_{11}N$ (s. u.) (A., *B.* **30**, 535; *B.* **31**, 2273). Reduziert Gold- und Silbersalz-Lösungen (A., *B.* **30**, 534). Addiert Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung (A., *B.* **30**, 534). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther erhält man das Hydrochlorid (F: 145—147°) einer flüssigen sirupösen Monobenzoylverbindung $C_{17}H_{22}ON_2$ (A., *B.* **30**, 534; **31**, 2272), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkalilauge eine gelbe harzige Monobenzoylverbindung $C_{17}H_{22}ON_2$ (A., *B.* **31**, 2273). Bei Einw. von Phenylsenföl bildet sich ein Thioharnstoff-Derivat $C_{24}H_{28}N_4S_2$ (F: 183°) (A., *B.* **31**, 2272).

Base $C_5H_{11}N$. *B.* Neben einer isomeren Base $C_5H_{11}N$ (s. u.) beim Behandeln der Base $C_{10}H_{18}N_2$ (s. o.) mit Zinn und Salzsäure bei 100° (AHRENS, *B.* **30**, 535). — Flüssig. Liefert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge ein öliges, alkaliunlösliches Sulfamid (A., *B.* **31**, 2273). — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). F: 253—254° (Zers.). Schwerer löslich in stark verdünntem Alkohol als das Chloroplatinat der isomeren Base $C_5H_{11}N$.

Base $C_5H_{11}N$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Hygroskopische Krystalle (A., *B.* **30**, 536). Liefert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge ein alkaliunlösliches, bei 160° schmelzendes Sulfamid (AHRENS, *B.* **31**, 2273). — $C_5H_{11}N + HCl$. Krystalle (aus Äther + Alkohol) (A., *B.* **30**, 536). — $C_5H_{11}N + HBr$. Nadeln (aus Äther + Alkohol) (A., *B.* **30**, 536). — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 218—219° (Zers.) (A., *B.* **30**, 536). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 230° (A., *B.* **30**, 535, 536).

t) Kuppelungsprodukt aus Piperidin und Salpetersäure.

N-Nitro-piperidin $C_5H_{10}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot NO_2$. *B.* Neben N-Nitroso-piperidin bei gelindem Erwärmen von Piperidinnitrat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BAMBERGER, KIRPAL, *B.* **28**, 536). Beim Lösen von N.N-Pentamethylen-harnstoff (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 302), von Bernsteinsäure-dipiperidid (FR., VAN RIJN, FRIEDMANN, *R.* **26**, 230) oder von Benzolsulfonsäure-piperidid (FR., TAVERNE, *R.* **15**, 72) in kalter absoluter Salpetersäure. — Flüssig. F: —5° bis —6° (FR., TA.), —5,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 378). Kp_{765}: 245° (geringe Zersetzung) (FR., KL.). Mit Wasserdampf destillierbar (FR., KL.). $D_4^{20,4}$: 1,1519 (BR.). $n_\alpha^{20,4}$: 1,4915; $n_D^{20,4}$: 1,4954; $n_\gamma^{20,4}$: 1,5139 (BR.). Etwas löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser (FR., KL.). — Gibt beim Behandeln mit Zink und Essigsäure N-Amino-piperidin (FR., TA.).

u) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure sowie Phosphorsäure.

Phenylphosphinigsäure-dipiperidid, P.P-Dipiperidino-phenylphosphin, „Phenyl-dipiperidin-N-phosphin" (Phosphenyldipiperidid) $C_{16}H_{25}N_2P = (C_5H_{10}N)_2P \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenyldichlorphosphin (Bd. XVI, S. 763) auf überschüssiges Piperidin in trocknem Äther (MICHAELIS, SCHLÜTER, *B.* **31**, 1041). — Blätter (aus Äther). F: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung in Petroläther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht Phenylphosphinsäure-dipiperidid (S. 86). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 130° erhält man Phenylthiophosphinsäure-dipiperidid (S. 87). Beim Lösen von Phenylphosphinigsäure-dipiperidid in Schwefelkohlenstoff entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{25}N_2S_4P$ (s. u.). Wird durch verd. Säuren (aber nicht durch siedendes Wasser) unter Abspaltung von Piperidin zerlegt.

Verbindung $C_{18}H_{25}N_2S_4P$, wahrscheinlich $(C_5H_{10}N \cdot CS \cdot S)_2P \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Lösen von Phenylphosphinigsäure-dipiperidid in Schwefelkohlenstoff (MI., SCH., *B.* **31**, 1042). — Fast farbloses Pulver. F: 144°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Spaltet, besonders beim Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Äther, 1 Mol Schwefelkohlenstoff ab unter Bildung der Verbindung $C_{17}H_{25}N_2S_2P$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{25}N_2S_2P$, wahrscheinlich $C_5H_{10}N \cdot CS \cdot S \cdot P(C_6H_5) \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{25}N_2S_4P$ bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz

von Äther (Mi., Sch., *B.* **31**, 1042). — Gelbe Nadeln. F: 137°. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4-Chlor-phenylphosphinigsäure-dipiperidid, P.P-Dipiperidino-4-chlor-phenylphosphin $C_{16}H_{24}N_2ClP = (C_5H_{10}N)_2P\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin (Bd. XVI, S. 764) und Piperidin (Mi., Roeber, *B.* **31**, 1047). — F: 95°. — Verhält sich gegen Schwefelkohlenstoff wie die chlorfreie Verbindung.

Dipiperidino-methyl-phenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{17}H_{29}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus Phenylphosphinigsäure-dipiperidid und Methyljodid; man kocht seine wäßr. Lösung mit Silberoxyd (Mi., Schlüter, *B.* **31**, 1044). — Dicker Sirup. Reagiert alkalisch. — Spaltet sich beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 150° in Piperidin und Methylphenylphosphinigsäure (Bd. XVI, S. 791) (Mi., *A.* **293**, 220). — Chlorid $C_{17}H_{28}N_2P\cdot Cl$. Nadeln. F: 130°; leicht löslich in Wasser (Mi., Sch.). — Bromid $C_{17}H_{28}N_2P\cdot Br$. Nadeln. F: 97°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Mi., Sch.; vgl. Sch., Dissert. [Rostock 1896], S. 19). — Jodid $C_{17}H_{28}N_2P\cdot I$. Tafeln (aus Wasser). F: 167°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther (Mi., Sch.). — $2C_{17}H_{28}N_2P\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus Wasser). F: 178° (Mi., Sch.).

Dipiperidino-äthyl-phenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{18}H_{31}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{18}H_{30}N_2P\cdot I$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenylphosphinigsäure-dipiperidid mit Äthyljodid (Mi., Sch., *B.* **31**, 1044). — Nadeln (aus Wasser). F: 174°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

p-Tolylphosphinigsäure-dipiperidid, P.P-Dipiperidino-p-tolylphosphin, „p-Tolyldipiperidin-N-phosphin" $C_{17}H_{27}N_2P = (C_5H_{10}N)_2P\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyldichlorphosphin (Bd. XVI, S. 769) und Piperidin in Äther (Mi., Freundlich, *B.* **31**, 1046). — Krystalle (aus Äther). F: 80°. — Beim Lösen in Schwefelkohlenstoff entsteht die Verbindung $C_{19}H_{27}N_2S_4P$.

Verbindung $C_{19}H_{27}N_2S_4P$, wahrscheinlich $(C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S)_2P\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 139° (Mi., F., *B.* **31**, 1046). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Läßt sich unverändert aus Benzol umkrystallisieren.

Dipiperidino-methyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{18}H_{31}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{30}N_2P\cdot I$. *B.* Aus p-Tolylphosphinigsäure-dipiperidid und Methyljodid (Mi., F., *B.* **31**, 1046). Krystalle. F: 186°. Führt man das Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd in die freie Base über und erhitzt diese auf 150—180°, so erhält man Methyl-p-tolyl-phosphinigsäure (Bd. XVI, S. 794).

Dipiperidino-äthyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{33}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Jodid $C_{19}H_{32}N_2P\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Mi., F., *B.* **31**, 1046). Krystalle. F: 191°.

Dipiperidino-propyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{20}H_{35}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Jodid $C_{20}H_{34}N_2P\cdot I$. Krystalle. F: 197° (Mi., F., *B.* **31**, 1046).

Dipiperidino-isobutyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{21}H_{37}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Jodid $C_{21}H_{36}N_2P\cdot I$. Krystalle. F: 204° (Mi., F., *B.* **31**, 1046).

Dipiperidino-phenyl-benzyl-phosphoniumhydroxyd $C_{23}H_{33}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Chloroplatinat $2C_{23}H_{32}N_2P\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Man erhitzt Phenylphosphinigsäure-dipiperidid (S. 84) mit Benzylchlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Platinchlorid (Mi., Schlüter, *B.* **31**, 1045; vgl. Sch., Dissert. [Rostock 1896], S. 21). Gelbe Krystalle. F: 204°.

Dipiperidino-p-tolyl-benzyl-phosphoniumhydroxyd $C_{24}H_{35}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{24}H_{34}N_2P\cdot I$. *B.* Aus p-Tolylphosphinigsäure-dipiperidid und Benzyljodid (Mi., Freundlich, *B.* **31**, 1046). Krystalle. F: 125°.

4-Methoxy-phenylphosphinigsäure-dipiperidid, P.P-Dipiperidino-4-methoxy-phenylphosphin $C_{17}H_{27}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-dichlorphosphin (Bd. XVI, S. 777) und Piperidin (Mi., Roeber, *B.* **31**, 1047). — F: 69°.

4-Äthoxy-phenylphosphinigsäure-dipiperidid, P.P-Dipiperidino-4-äthoxy-phenylphosphin $C_{18}H_{29}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Mi., R., *B.* **31**, 1047). — Krystalle. F: 84°.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-piperidid $C_{19}H_{24}NSP = C_5H_{10}N\cdot PS(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer äther. Lösung von Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid (Bd. XVI, S. 796) mit überschüssigem Piperidin (Mi., *A.* **315**, 68). — Nadeln. F: 134°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-piperidid $C_{18}H_{22}O_2NP = C_5H_{10}N \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol p-Tolylphosphinsäure-phenylester-chlorid (Bd. XVI, S. 809) und 2 Mol Piperidin in äther. Lösung (MICHAELIS, *A.* **293**, 264). — Dickes, gelbes Öl.

Phosphorigsäure-äthylester-chlorid-piperidid, „Piperidin-N-äthoxylchlorphosphin" $C_7H_{15}ONClP = C_5H_{10}N \cdot PCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Piperidin auf Äthylphosphorigsäure-dichlorid (Bd. I, S. 331) in äther. Lösung (MI., MOTTEK, *A.* **326**, 157). — Flüssigkeit. Kp_{25}: 125°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Phosphorigsäure-dichlorid-piperidid, „Piperidin-N-chlorphosphin" $C_5H_{10}NCl_2P = C_5H_{10}N \cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol Piperidin und 1 Mol Phosphortrichlorid (MI., LUXEMBOURG, SCHALHORN, *B.* **29**, 711; MI., SCH., *A.* **326**, 157). — Flüssig. Kp_{10}: 94—95°. Ist gegen Wasser beständiger als alle entsprechenden Dialkylamide.

Phosphorigsäure-äthylester-dipiperidid, „sekundäres Piperidin-N-äthoxylphosphin" $C_{12}H_{25}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2P \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Piperidin auf 1 Mol Äthylphosphorigsäure-dichlorid (Bd. I, S. 331) in äther. Lösung (MI., MOTTEK, *A.* **326**, 166). — Kp_{27}: 152—154°. — Liefert beim Behandeln mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung Phosphorsäure-äthylester-dipiperidid (S. 87), beim Erhitzen mit Schwefel Thiophosphorsäure-O-äthylester-dipiperidid (S. 88).

Methylorthophosphinsäure-äthylester-dipiperidid $C_{13}H_{29}O_2N_2P = (C_5H_{10}N)_2P(OH)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt die wäßr. Lösung des Methylorthophosphinsäure-äthylester-jodid-dipiperidids (s. u.) mit Silberoxyd und dampft das Filtrat ein (MI., Mo., *A.* **326**, 167). — Hygroskopische Nadeln. Reagiert nur sehr schwach alkalisch.

Methylorthophosphinsäure-äthylester-jodid-dipiperidid $C_{13}H_{28}ON_2IP = (C_5H_{10}N)_2PI(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorigsäure-äthylester-dipiperidid und Methyljodid in äther. Lösung (MI., Mo., *A.* **326**, 166). — Hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Wird durch Silberoxyd in Methylorthophosphinsäure-äthylester-dipiperidid übergeführt.

Phenylphosphinsäure-dipiperidid, „Phenyldipiperidin-N-phosphinoxyd" $C_{16}H_{25}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen von 4 Mol Piperidin mit 1 Mol Phenylphosphinsäure-dichlorid (Bd. XVI, S. 804) in äther. Lösung (MI., SCHLÜTER, *B.* **31**, 1041). Aus Phenylphosphinigsäure-dipiperidid (S. 84) durch Einleiten von Chlor in die Petroläther-Lösung und Zersetzung des Reaktionsprodukts (Phenylorthophosphinsäure-dichlorid-dipiperidid) mit Wasser (MI., SCH.). — Krystallinisch. F: 68°. Sehr hygroskopisch. Unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure, löslich in Alkohol und Äther.

p-Tolylphosphinsäure-dipiperidid, „p-Tolyldipiperidin-N-phosphinoxyd" $C_{17}H_{27}ON_2P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hygroskopische Nadeln. F: 60° (MI., FREUNDLICH, *B.* **31**, 1046).

Dimeres Phosphorigsäure-piperidid-anil, dimeres „Phosphazobenzolpiperidid" $C_{22}H_{30}N_4P_2 = [C_5H_{10}N \cdot P:N \cdot C_6H_5]_2 = C_6H_5 \cdot N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{P(NC_5H_{10})}{P(NC_5H_{10})}\!>\!N \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MI., *A.* **326**, 147. — *B.* Beim Versetzen von 1 Mol dimerem Phosphorigsäure-chlorid-anil („Phosphazobenzolchlorid") (Bd. XII, S. 587) mit 4 Mol Piperidin in Benzol (MI., SCHROETER, *B.* **27**, 494). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 202—203°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (MI., SCH.).

Phosphorigsäure-tripiperidid, „Tripiperidin-N-phosphin" $C_{15}H_{30}N_3P = (C_5H_{10}N)_3P$. *B.* Aus 6 Mol Piperidin und 1 Mol Phosphortrichlorid (MI., LUXEMBOURG, *B.* **28**, 2207). — Krystalle (aus absol. Äther). F: 37—38°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol und in Säuren. Wird beim Lösen in Säuren in Piperidin und phosphorige Säure gespalten. Gibt beim Erhitzen mit Schwefel Thiophosphorsäure-tripiperidid (S. 89).

Tripiperidino-methyl-phosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{34}ON_3P = (C_5H_{10}N)_3P(OH) \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Mischen einer äther. Lösung von Phosphorigsäure-tripiperidid mit Methyljodid; man behandelt seine wäßr. Lösung mit überschüssigem Silberoxyd (MI., L., *B.* **28**, 2209). — Krystallinische Masse. Reagiert stark alkalisch. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — Jodid $C_{16}H_{33}N_3P \cdot I$. Würfelähnliche Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 251—255°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{16}H_{33}N_3P \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Alkohol + wenig Salzsäure). F: 175°.

Tripiperidino-äthyl-phosphoniumhydroxyd $C_{17}H_{36}ON_3P = (C_5H_{10}N)_3P(OH) \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{17}H_{35}N_3P \cdot I$. *B.* Aus Phosphorigsäure-tripiperidid und Äthyljodid (MI., L., *B.* **28**, 2210). Würfelähnliche Krystalle (aus heißem Wasser). F: 178—179°. Löslichkeit ähnlich wie bei Tripiperidino-methyl-phosphoniumjodid.

Tripiperidino-isobutyl-phosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{40}ON_3P = (C_5H_{10}N)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_{19}H_{39}N_3P \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorigsäure-tripiperidid mit Isobutyljodid (MI., L., *B.* **28**, 2210). Krystalle. F: 172°.

Phenylthiophosphinsäure - dipiperidid, „Phenyldipiperidin - N - phosphinsulfid" $C_{16}H_{25}N_2SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von überschüssigem Phenylphosphinigsäure-dipiperidid (S. 84) mit Schwefel auf 130° (MI., SCHLÜTER, *B.* **31**, 1042). — Nadeln (aus Äther). F: 92°. Sehr beständig.

p-Tolylthiophosphinsäure-dipiperidid, „p-Tolyldipiperidin-N-phosphinsulfid" $C_{17}H_{27}N_2SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MI., FREUNDLICH, *B.* **31**, 1046). — F: 88°. Sehr beständig.

Phosphorsäure-diphenylester-piperidid $C_{17}H_{20}O_3NP = C_5H_{10}N \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol Piperidin auf 1 Mol Phosphorsäure-diphenylester-chlorid (Bd. VI, S. 179) in Äther (MICHAELIS, KAHNEMANN, *A.* **326**, 187). — Prismen. F: 70°. Löslich in Alkohol und Äther.

Phosphorsäure - dichlorid - piperidid, „Piperidin - N - oxychlorphosphin" $C_5H_{10}ONCl_2P = C_5H_{10}N \cdot POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Piperidin-hydrochlorid mit 3 Mol Phosphoroxychlorid (MI., K., *A.* **326**, 186). — Öl von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{11}: 124°; Kp: 257°. D^{18}: 1,323. n_D: 1,498.

Phosphorsäure - äthylester - diäthylamid-piperidid $C_{11}H_{25}O_2N_2P = C_5H_{10}N \cdot PO(O \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol Piperidin auf 1 Mol Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid (Bd. IV, S. 131) in äther. Lösung (MI., RATZLAFF, *A.* **326**, 195). — Aromatisch riechende Flüssigkeit.

Phosphorsäure-äthylester-dipiperidid $C_{12}H_{25}O_2N_2P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phosphorigsäure-äthylester-dipiperidid (S. 86) mit 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (MI., MOTTEK, *A.* **326**, 166). Aus Phosphorsäure-chlorid-dipiperidid und Natriumäthylat-Lösung (MI., KAHNEMANN, *A.* **326**, 196). Durch Einw. von 4 Mol Piperidin auf 1 Mol Äthylphosphorsäuredichlorid (Bd. I, S. 332) in äther. Lösung (MI., v. AREND, *A.* **326**, 196). — Gelbliche, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 160—165°; Kp_{20}: 176—180°; Kp_{36}: 188—192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unverändert löslich in kalter verdünnter Salzsäure.

Phosphorsäure-phenylester-dipiperidid $C_{16}H_{25}O_2N_2P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumphenolat auf eine äther. Lösung von Phosphorsäure-chlorid-dipiperidid (MI., K., *A.* **326**, 197). Aus 4 Mol Piperidin und 1 Mol Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) in äther. Lösung (MI., K.). — Flüssig. Kp_{10}: 215—216°.

Phosphorsäure - chlorid - dipiperidid, „Dipiperidin - N - oxychlorphospin" $C_{10}H_{20}ON_2ClP = (C_5H_{10}N)_2POCl$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol Piperidin auf 1 Mol Phosphorsäure-dichlorid-piperidid in äther. Lösung (MI., K., *A.* **326**, 196). — Dickes Öl. Erstarrt bei starker Abkühlung zu einer blätterig krystallinischen Masse. Kp_{12}: 184°.

Phosphorsäure-di-o-toluidid-piperidid $C_{19}H_{26}ON_3P = C_5H_{10}N \cdot PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-piperidid und o-Toluidin (MI., K., *A.* **326**, 187). — Tafeln. F: 173°.

Phosphorsäure-anilid-dipiperidid $C_{16}H_{26}ON_3P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-dipiperidid und Anilin (MI., K., *A.* **326**, 197). — Prismen. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Phosphorsäure - [4 - brom - anilid] - dipiperidid $C_{16}H_{25}ON_3BrP = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Piperidin auf 1 Mol Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid] (Bd. XII, S. 651), zuletzt über freier Flamme (MI., SILBERSTEIN, *A.* **326**, 233). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 169°.

Phosphorsäure - [2.4 - dibrom - anilid] - dipiperidid $C_{16}H_{24}ON_3Br_2P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Durch Einw. von Piperidin auf Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dibrom-anilid] (Bd. XII, S. 659) (MI., ASCHNER, *A.* **326**, 236). — Krystalle. F: 186°.

Phosphorsäure-methylanilid-dipiperidid $C_{17}H_{28}ON_3P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid (Bd. XII, S. 593) und Piperidin (MI., DANZIGER, *A.* **326**, 255). — F: 86°.

Phosphorsäure-diphenylamid-dipiperidid $C_{22}H_{30}ON_3P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (Bd. XII, S. 594) mit Piperidin (OTTO, *B.* **28**, 616). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Phosphorsäure-o-toluidid-dipiperidid $C_{17}H_{28}ON_3P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-dipiperidid und o-Toluidin (MICHAELIS, KAHNEMANN, *A.* **326**, 197). — Nadeln. F: 146°.

Phosphorsäure - tripiperidid, „Tripiperidin - N - phosphinoxyd" $C_{15}H_{30}ON_3P = (C_5H_{10}N)_3PO$. *B.* Man gibt 1 Mol Phosphoroxychlorid tropfenweise unter guter Kühlung zu 6 Mol Piperidin (MI., WERNER, *B.* **28**, 1017, 2211; *A.* **326**, 200). — Blätter (aus Äther). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser; löslich in konz. Säuren. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert. — $2C_{15}H_{30}ON_3P + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°.

Phosphorsäure - dipiperidid - phenylhydrazid $C_{16}H_{27}ON_4P = (C_5H_{10}N)_2PO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-dipiperidid und Phenylhydrazin (MI., K., *A.* **326**, 197). — Nadeln. F: 155°.

Thiophosphorsäure - O.O - diäthylester - piperidid $C_9H_{20}O_2NSP = C_5H_{10}N \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-piperidid durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (MI., STEINKOPF, *A.* **326**, 214). — Öl. Kp_{10}: 138°. D^{16}: 1,0433.

Thiophosphorsäure - dichlorid - piperidid, „Piperidin - N - sulfochlorphosphin" $C_5H_{10}NCl_2SP = C_5H_{10}N \cdot PSCl_2$. *B.* Man gibt eine verd. Lösung von Piperidin in trocknem Benzol oder Äther allmählich unter Kühlung zu Phosphorsulfochlorid und kocht kurze Zeit (MI., ST., *A.* **326**, 213). Beim Erhitzen von Piperidin-hydrochlorid mit Phosphorsulfochlorid (MI., ST.). — Campherähnlich riechendes Öl. Kp_{21}: 146—149°. D^{15}: 1,3092. — Wird von konz. Alkalien zersetzt.

Thiophosphorsäure-O-äthylester-dipiperidid $C_{12}H_{25}ON_2SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorigsäure-äthylester-dipiperidid (S. 86) mit Schwefe (MI., MOTTEK, *A.* **326**, 166). Aus Thiophosphorsäure-chlorid-dipiperidid und Natriumäthylat-Lösung (MI., STEINKOPF, *A.* **326**, 217). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 191° (MI., ST.); Kp_{22}: 198—210° (MI., MO.). D^{16}: 1,0633 (MI., ST.).

Thiophosphorsäure - O - phenylester - dipiperidid $C_{16}H_{25}ON_2SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-chlorid-dipiperidid und Natriumphenolat (MI., STEINKOPF, *A.* **326**, 217). — Nadeln. F: 108°.

Thiophosphorsäure - chlorid - dipiperidid, „Dipiperidin - N - sulfochlorphosphin" $C_{10}H_{20}N_2ClSP = (C_5H_{10}N)_2PSCl$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-piperidid und Piperidin in Äther (MI., ST., *A.* **326**, 217). — Säulen (aus Äther). F: 98°. Wird von heißer verdünnter Salzsäure zersetzt.

Dimeres Thiophosphorsäure-piperidid-o-tolylimid, dimeres „Sulfophosphazo-o-toluolpiperidid" $C_{24}H_{34}N_4S_2P_2 = [C_5H_{10}N \cdot PS{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PS(NC_5H_{10}) \atop PS(NC_5H_{10})}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MI., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Beim Eintragen von Piperidin in die Lösung des dimeren Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimids (Bd. XII, S. 834) in Benzol (MI., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1244). — Pulver. F: 236°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

Dimeres Thiophosphorsäure-piperidid-p-tolylimid, dimeres „Sulfophosphazo-p-toluolpiperidid" $C_{24}H_{34}N_4S_2P_2 = [C_5H_{10}N \cdot PS{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PS(NC_5H_{10}) \atop PS(NC_5H_{10})}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MI., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MI., KÄ., *B.* **28**, 1246). — F: 275°. Leicht löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Alkohol.

Thiophosphorsäure-dianilid-piperidid $C_{17}H_{22}N_3SP = C_5H_{10}N \cdot PS(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-piperidid und Anilinhydrochlorid in Benzol bei sehr langer Einw. in der Wärme (MI., STEINKOPF, *A.* **326**, 215; ST., Dissert. [Rostock 1897], S. 25). — Nadeln. F: 199°.

Thiophosphorsäure - di - p - toluidid - piperidid $C_{19}H_{26}N_3SP = C_5H_{10}N \cdot PS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-piperidid und p-Toluidin durch Erwärmen auf dem Wasserbad (MI., ST., *A.* **326**, 215; ST., Dissert. [Rostock 1897], S. 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Thiophosphorsäure-äthylamid-dipiperidid $C_{12}H_{26}N_3SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure - dichlorid - äthylamid (Bd. IV, S. 131) und Piperidin (MI., MÜLLER, *A.* **326**, 203). — F: 95°.

Thiophosphorsäure - isobutylamid - dipiperidid $C_{14}H_{30}N_3SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid (Bd. IV, S. 172) und Piperidin (MI., MÜ., *A.* **326**, 205). — F: 106°.

Thiophosphorsäure-anilid-dipiperidid $C_{16}H_{26}N_3SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure - chlorid - dipiperidid (s. o.) und Anilin (MI., STEINKOPF, *A.* **326**, 217). — Nadeln. F: 112°.

Thiophosphorsäure-p-toluidid-dipiperidid $C_{17}H_{28}N_3SP = (C_5H_{10}N)_2PS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Mi., St., *A.* **326**, 218; St., Dissert. [Rostock 1897], S. 37). — Nadeln (aus Äther). F: 157°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Thiophosphorsäure-tripiperidid, „Tripiperidin-N-phosphinsulfid" $C_{15}H_{30}N_3SP = (C_5H_{10}N)_3PS$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorigsäure-tripiperidid mit Schwefel auf 120—130° (Mi., Luxembourg, *B.* **28**, 2211). Beim Erhitzen von 1 Mol Phosphorsulfochlorid mit 6 Mol Piperidin auf dem Wasserbad (Mi., Steinkopf, *A.* **326**, 218). — Blättchen (aus Alkohol). Krystallographisches: Mi., St. F: 120° (Mi., St.). Leicht löslich in Äther, Petroläther und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol (Mi., St.). Löst sich unverändert auch in konz. Salzsäure (Mi., St.).

v) Kuppelungsprodukte aus Piperidin und Hydroxylamin usw.

N-Amino-piperidin, N.N-Pentamethylen-hydrazin („Piperylhydrazin") $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Piperidin und nitrohydroxylaminsaurem Natrium (Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** I, 273). Bei der elektrochemischen Reduktion von N-Nitroso-piperidin in verd. Schwefelsäure an einer Bleikathode (Ahrens, *C.* **1896** I, 1126). Bei der Reduktion von N-Nitroso-piperidin mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (Knorr, *A.* **221**, 299). Bei der Reduktion von N-Nitro-piperidin mit Zink und Essigsäure (Franchimont, Taverne, *R.* **15**, 73). — Hygroskopische, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —21° (K.). Kp_{728}: 146°; $D_{14,6}^{14,6}$: 0,9283; in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (K.). Treibt in der Hitze Ammoniak aus seinen Salzen aus (K.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst in der Wärme (K.). Wird von gelbem Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat oder Bromwasser zu N.N'-Azopiperidin oxydiert (K.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N-Amino-piperidin in saurer Lösung entsteht N-Nitroso-piperidin (K.). Gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge die Isonitril-Reaktion (K.). — $C_5H_{12}N_2 + HCl$. Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 162° (K.), 163—164° (Ah.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (K.). — $C_5H_{12}N_2 + HBr$. Krystalle. F: 174—175°; leicht löslich (Ah.). — $C_5H_{12}N_2 + HI$. Nadeln (Ah.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln. Zerfließt an der Luft und zersetzt sich dabei (K.). Zersetzt sich bei 116° (Ah.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (K.).

N-Benzalamino-piperidin, N.N-Pentamethylen-N'-benzal-hydrazin $C_{12}H_{16}N_2 = C_5H_{10}N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen N-Amino-piperidin und Benzaldehyd (Knorr, *A.* **221**, 304). — Tafeln (aus Alkohol). F: 62—63° (K.), 68° (Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** I, 274). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (K.). — Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Benzaldehyd und N-Amino-piperidin (K.).

N-Benzamino-piperidin, N.N-Pentamethylen-N'-benzoyl-hydrazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf N-Amino-piperidin in Äther (Knorr, *A.* **221**, 303; Ahrens, *C.* **1896** I, 1126). — Schuppen (aus Alkohol). F: 198° (Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** I, 274), 195—195,5° (K.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Ligroin und heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (K.). — $C_{12}H_{16}ON_2 + HCl$. F: 183—184°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (Ah.).

N-Ureido-piperidin, 1.1-Pentamethylen-semicarbazid $C_6H_{13}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem N-Amino-piperidin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Knorr, *A.* **221**, 304). — Spieße (aus verdünnter wäßriger Lösung). F: 135,5—136,5°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und in kaltem Wasser. — Reduziert weder Quecksilberoxyd noch Fehlingsche Lösung.

N-Thioureido-piperidin, 1.1-Pentamethylen-thiosemicarbazid $C_6H_{13}N_3S = C_5H_{10}N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man kocht 1 Tl. salzsaures N-Amino-piperidin mit 1 Tl. Ammoniumrhodanid und $2^1/_2$ Tln Alkohol, filtriert vom Ammoniumchlorid ab, verdunstet das Filtrat und erhitzt das zurückbleibende Rhodanid 2—3 Stunden auf 145—150°, bis Geruch nach Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak auftritt (K., *A.* **221**, 305). — Prismen (aus Wasser). F: 167°. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol.

1.1;4.4-Bis-pentamethylen-thiosemicarbazid $C_{11}H_{21}N_3S = C_5H_{10}N \cdot NH \cdot CS \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Wurde erhalten beim Erhitzen von längere Zeit aufbewahrtem N-Amino-piperidin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf dem Wasserbad (K., *A.* **221**, 307). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 85,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther.

1.1;5.5-Bis-pentamethylen-thiocarbohydrazid $C_{11}H_{22}N_4S = (C_5H_{10}N \cdot NH)_2CS$. *B.* Man erhitzt reines N-Amino-piperidin mit Schwefelkohlenstoff in konzentrierter alkoholischer Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbad (K., *A.* **221**, 306). — Platten. F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Amino-N-methyl-piperidiniumhydroxyd, N.N-Pentamethylen-hydrazinhydroxymethylat, N-Methyl-N.N-pentamethylen-hydrazoniumhydroxyd $C_6H_{16}ON_2 = C_5H_{10}N(CH_3)(OH)\cdot NH_2$. — Jodid $C_6H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Aus N-Amino-piperidin und Methyljodid in sehr verdünnter ätherischer Lösung unter guter Kühlung (K., *A.* **221**, 309). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 215° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Die freie Base, aus dem Jodid durch Silberoxyd abgeschieden, zerfällt beim Destillieren in Ammoniak, Piperidin und eine neue, nicht näher untersuchte Hydrazinbase.

Benzoldiazopiperidid $C_{11}H_{15}N_3 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und wäßr. Piperidin-Lösung (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 893). Aus Benzoldiazoniumchlorid und wäßr. Piperidin-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3016) oder Kalilauge in der Kälte (WALLACH, *A.* **235**, 242; HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 226). — Blaßgelbe Krystalle (aus Petroläther, Benzol oder Äther). F: 43° (W.). Flüchtig mit Wasserdampf (BAE., J.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 225—250° in Benzol, Diphenyl, Piperidin, Anilin, Stickstoff und andere Produkte (HEUSLER, *A.* **260**, 239). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Piperidin und Phenylhydrazin (N., B.). Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und salzsaures Piperidin gespalten (W.). Liefert mit Pikrinsäure in Äther Benzoldiazoniumpikrat und Piperidinpikrat (BAE., J.).

[4-Fluor-benzoldiazo]-piperidid $C_{11}H_{14}N_3F = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_4F$. *B.* Durch Eingießen einer verdünnten salzsauren Lösung von 4-Fluor-benzoldiazoniumchlorid in eine abgekühlte wäßrige Lösung von Piperidin (WALLACH, HEUSLER, *A.* **243**, 223). — Krystallinischer Niederschlag.

[4-Brom-benzoldiazo]-piperidid $C_{11}H_{14}N_3Br = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Benzoldiazopiperidid in Schwefelkohlenstoff (WALLACH, *C.* **1899** II, 1050). — Gelbe Blättchen. F: 55°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure p-Dibrom-benzol.

[4-Nitro-benzoldiazo]-piperidid $C_{11}H_{14}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit Piperidin in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (WALLACH, *A.* **235**, 263). Bei kurzem Aufbewahren der wäßr. Lösung des Piperidinsalzes des p-Nitro-benzolisodiazohydroxyds (S. 15) (BAMBERGER, *B.* **28**, 841). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol). Tafeln. Rhombisch-bipyramidal (FELS, *Z. Kr.* **37**, 489; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 733). F: 103,5—104° (F.), 98° (B.), 96—97° (W.). D: 1,305 (RIES, F., *Z. Kr.* **37**, 490). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther; unzersetzt löslich in kalter konzentrierter Salzsäure; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung in Piperidin, p-Chlor-nitrobenzol und Stickstoff (W.).

4-Nitro-toluol-diazopiperidid-(2) $C_{12}H_{16}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol auf Piperidin (WALLACH, *A.* **235**, 248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50—51°. — Wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in 2-Brom-4-nitro-toluol und Piperidin zerlegt.

p-Toluoldiazopiperidid $C_{12}H_{17}N_3 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf Piperidin (WALLACH, *A.* **235**, 245). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 41°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, äußerst leicht in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure p-Chlor-toluol. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht p-Kresol.

3-Brom-toluol-diazopiperidid-(4) $C_{12}H_{16}N_3Br = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von p-Toluoldiazopiperidid (WALLACH, *C.* **1899** II, 1050). — Gelbe Krystalle. F: 52—53°. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 3.4-Dibrom-toluol.

6-Nitro-m-xylol-diazopiperidid-(4) $C_{13}H_{18}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 6-Nitro-4-amino-m-xylol und Piperidin (AHRENS, *A.* **271**, 17). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 51—52°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Chlor-4-nitro-1.3-dimethyl-benzol.

Pseudocumol-diazopiperidid-(5) $C_{14}H_{21}N_3 = C_5H_{10}N \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-pseudocumol und Piperidin (WALLACH, HEUSLER, *A.* **243**, 231). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50°.

1-Oxy-benzol-diazopiperidid-(4), p-Phenoldiazopiperidid $C_{11}H_{15}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-phenol und Piperidin (Wallach, *C.* **1899** II, 1050). — F: 87—88°.

1-Methoxy-benzol-diazopiperidid-(4), p-Anisoldiazopiperidid $C_{12}H_{17}ON_3 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem p-Amino-anisol und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Gelbe, benzaldehydartig riechende Krystalle. F: 33—34°.

Benzoesäure-diazopiperidid-(2) $C_{12}H_{15}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-benzoesäure und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — Blättchen. F: 84°.

Benzoesäure-diazopiperidid-(3) $C_{12}H_{15}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — F: 123°.

Benzoesäure-diazopiperidid-(4) $C_{12}H_{15}O_2N_3 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und Piperidin (W., *C.* **1899** II, 1050). — F: 158° (Zers.).

Benzol-sulfonsäure-(1)-diazopiperidid-(4) $C_{11}H_{15}O_3N_3S = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von diazotierter Sulfanilsäure mit Piperidin in Gegenwart von Natronlauge (W., *A.* **235**, 270). — Gibt in eiskalter wäßriger Lösung bei Einw. von Brom 2.4-Dibrom-benzol-diazoniumperbromid (W., *C.* **1899** II, 1050). — $NaC_{11}H_{14}O_3N_3S$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (W., *A.* **235**, 270). — $AgC_{11}H_{14}O_3N_3S$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **235**, 270).

1-Acetamino-benzol-diazopiperidid-(3) $C_{13}H_{18}ON_4 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man läßt diazotiertes N-Acetyl-m-phenylendiamin auf Piperidin in Gegenwart von Kalilauge einwirken (W., *A.* **235**, 266). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100—101°.

1-Amino-benzol-diazopiperidid-(4) $C_{11}H_{16}N_4 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man diazotiert salzsaures p-Phenylendiamin mit 1 Mol Natriumnitrit und gießt die Lösung in überschüssiges Piperidin (Wallach, Heusler, *A.* **243**, 229). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin).

4-Acetamino-toluol-diazopiperidid-(2) $C_{14}H_{20}ON_4 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-4-acetamino-toluol und Piperidin unter Zusatz von Kalilauge (Wallach, *A.* **235**, 252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther, schwer in Petroläther. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung fällt 4-Acetamino-toluol-diazoniumchlorid-(2) aus, während salzsaures Piperidin gelöst bleibt. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entstehen Piperidin und 2-Chlor-4-acetamino-toluol bezw. 2-Chlor-4-amino-toluol und Essigsäure.

Diphenyl-bis-diazopiperidid-(4.4') $C_{22}H_{28}N_6 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und überschüssigem Piperidin (Wallach, *A.* **235**, 271; W., Heusler, *A.* **243**, 234). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol). F: 177°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in warmem Benzol und Aceton (W., H.).

4.4'-Dimethyl-benzophenon-bis-diazopiperidid-(3.3') $C_{25}H_{32}ON_6 = [C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Aus diazotiertem 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon (Bd. XIV, S. 111) und Piperidin (Lange, Zufall, *A.* **271**, 8). — Gelbrote Nädelchen (aus Alkohol oder Aceton).

1.1;4.4-Bis-pentamethylen-tetrazan, N.N'-Dipiperidino-hydrazin $C_{10}H_{22}N_4 = C_5H_{10}N \cdot NH \cdot NH \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Piperidin mit nitrohydroxylaminsaurem Natrium in Wasser (Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** I, 273, 275). — Krystalle (aus sehr wenig Wasser). F: 98°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Ligroin. — Reduziert Fehlingsche Lösung. — Pikrat $C_{10}H_{22}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

1.1;4.4-Bis-pentamethylen-tetrazen-(2), Dipiperidinodiimid, N.N'-Azopiperidin („Dipiperyltetrazon") $C_{10}H_{20}N_4 = C_5H_{10}N \cdot N : N \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Durch Einw. von nitrohydroxylaminsaurem Natrium auf salzsaures Piperidin (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **10** I, 168; *G.* **33** II, 244; Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** I, 272). In geringer Menge bei der Reduktion von N-Nitroso-piperidin in Alkohol mit Natriumamalgam oder in Essigsäure mit Zinkstaub (Knorr, *A.* **221**, 299). Bei der Oxydation von N-Amino-piperidin in äther. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd (K., *A.* **221**, 311). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45°; destilliert unzersetzt; leicht flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; löst sich in kalten Säuren und wird daraus durch Alkalien gefällt; sehr beständig in neutraler oder alkalischer Lösung (K.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Stickstoff und Piperidin (K.). — $2C_{10}H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. Verpufft oberhalb 70° (K.).

Substitutionsprodukt des Piperidins.

3-Chlor-piperidin $C_5H_{10}NCl = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CHCl \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-pyridin mit Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung oder mit Zink und Salzsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* **11**, 308; *B.* **14**, 1158). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_5H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Prismen. Monoklin prismatisch (LA VALLE, *G.* **11**, 310; *B.* **14**, 1159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 667). Krystallisiert aus konz. Lösung in wasserfreien, goldgelben Blättchen.

2. ***α-Methyl-tetramethylenimin, 2-Methyl-pyrrolidin, α-Methyl-pyrrolidin*** $C_5H_{11}N = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über 1.2-Dimethyl-pyrrolidin-hydrochlorid bei 220° (LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* **279**, 354). Beim Kochen von 2-Methyl-Δ^2-pyrrolin (S. 135) mit Zinn und Salzsäure (MASCARELLI, TESTONI, *G.* **33** II, 315). Beim Kochen von 2-Methyl-pyrrolidon-(5) (Syst. No. 3179) mit überschüssigem Natrium in Isoamylalkohol (FENNER, TAFEL, *B.* **31**, 909; vgl. TA., *B.* **20**, 250; TA., NEUGEBAUER, *B.* **22**, 1866). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von betäubendem Geruch. Kp_{737}: 96° bis 97° (korr.) (TA.); Kp_{744}: 95,5—96,5° (F., TA.). D_{20}^{20}: 0,84 (F., TA.). — Das Hydrochlorid geht beim Erhitzen mit Zink im Wasserstoffstrom in 2-Methyl-pyrrol (S. 170) über (TESTONI, MASCARELLI, *G.* **33** II, 269). 2-Methyl-pyrrolidin liefert beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung 1.1.2-Trimethyl-pyrrolidiniumjodid (s. u.) (TA., NEU.; F., TA.). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. Schmilzt bei Wasserbadtemperatur unter Zersetzung (F., TA.). — Oxalat. Nadeln. F: 178—179° (Zers.) (F., TA.). — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 158—161° (F., TA.), 167° (MA., TE.); zersetzt sich bei 200—210° (MA., TE.). Leicht löslich in Alkohol (F., TA.). — $C_5H_{11}N + HCl + 5HgCl_2$. Prismen (aus Wasser) (L., MU., B.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 206—207° (F., TA.).

1.2-Dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge bei Einw. von Chlorwasserstoff auf 5-Dimethylamino-penten-(1)-hydrochlorid bei 220° (LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* **279**, 353; vgl. MERLING, *A.* **264**, 313). Bei der trocknen Destillation von 1.1.2-Trimethyl-pyrrolidiniumchlorid (ME., *A.* **264**, 319; FENNER, TAFEL, *B.* **31**, 913; WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 377). Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-Δ^2-pyrrolin (S. 135) mit Zinn und Salzsäure (HIELSCHER, *B.* **31**, 280). — Leicht bewegliche, piperidinähnlich riechende Flüssigkeit (ME.). Kp: 96—97° (ME.; W.). D^0: 0,8089; D^{15}: 0,7968 (L., MU., B.), 0,799 (ME.). Ist mischbar mit Wasser (ME.). Leicht löslich in Äther und Alkohol (H.). — Das Hydrochlorid zerfällt im Chlorwasserstoffstrom bei 220° in 2-Methyl-pyrrolidin und Methylchlorid (L., MU., B.; F., TA.). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser), Stäbchen (aus Äther). F: 215—217° (Zers.) (ME.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol (H.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: ca. 225° (Zers.) (ME.), 222—225° (Zers.) (L., MU., B.), 223—224° (Zers.) (W.).

1.1.2-Trimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Chlor-1-dimethylamino-pentan auf 150° (MERLING, *A.* **264**, 317). Das Jodid bildet sich beim Kochen von 2-Methyl-pyrrolidin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **22**, 1867; FENNER, TAFEL, *B.* **31**, 911) sowie bei Einw. von Methyljodid auf 1.2-Dimethyl-pyrrolidin in Methanol (ME., *A.* **264**, 318). Das Jodid bildet sich ferner aus 1.1-Dimethyl-2-brommethyl-pyrrolidiniumbromid und aus 1.1-Dimethyl-2-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid bei der Einw. von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unterhalb 0° sowie aus letzterer Verbindung in geringer Menge beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 200° (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 375). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen 1.2-Dimethyl-pyrrolidin und Methylchlorid (ME.; W.). Das Jodid gibt mit Silberoxyd in Wasser die Ammoniumbase, die bei der Destillation 5-Dimethylamino-penten-(1) liefert (LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* **279**, 354). Das Sulfat (aus dem Jodid durch Versetzen mit Silberoxyd und Schwefelsäure erhalten) ist gegen kalte $KMnO_4$-Lösung beständig (W.). — Chlorid $C_7H_{16}N\cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol in einer Ätheratmosphäre) (F., TA.). — Jodid $C_7H_{16}N\cdot I$. Oktaeder und Würfel (aus Alkohol in einer Ätheratmosphäre). Schmilzt nicht bis 300°; färbt sich am Licht gelblich; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich

in kaltem, schwer löslich in warmem Chloroform (W.). — $C_7H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 284—285° und zersetzt sich bei 290° (F., TA.). Zersetzt sich bei 288—289° (W.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in ca. 260 Tln. Wasser von 50° (F., TA.). Löst sich in 72 Tln. siedender 0,1n-Salzsäure und in 191 Tln. 0,1n-Salzsäure von 20° (W.). — $2C_7H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Regulär (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **33**, 602; **40**, 598). Zersetzt sich bei 250—255° (F., TA.). Schwer löslich in Wasser (ME.). Löslich in 30 Tln. (F., TA.), 27,5 Tln. (W.) 0,1n-Salzsäure bei 20°, in 6,5 Tln. bei Siedetemperatur (W.).

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidin $C_{11}H_{15}N = \begin{matrix} H_2C \text{———} CH_2 \\ H_2\dot{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{C}H \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-pentan mit Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 850). Aus 1.4-Dijod-pentan und Anilin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 4548). Beim Kochen von Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton mit Zinn und Salzsäure (D: 1,1) (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 353). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht petrolähnlich und stechend und verursacht beim Einatmen Kopfschmerz (M.). Kp_{13}: 127,5° (M.); Kp_{16}: 136—138° (v. B.); Kp_{25}: 134° (SCH., F.). D_0^0: 1,011 (M.). Färbt sich an der Luft weinrot (M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (M.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 107—109°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 135° (v. B.), 114° (Zers.) (M.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt (M.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 110° (M.), 108—109° (v. B.), 105° (SCH., F.).

1-[3-Nitro-phenyl]-2-methyl-pyrrolidin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C \text{———} CH_2 \\ H_2\dot{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot \dot{C}H \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dibrom-pentan mit m-Nitranilin in Alkohol (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 851). — Braunrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 140°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidin $C_{12}H_{17}N = \begin{matrix} H_2C \text{———} CH_2 \\ H_2\dot{C} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \dot{C}H \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-pentan mit p-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCH., F., *B.* **32**, 851). — Öl. Kp_{20}: 147—149°. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

1.1 - Pentamethylen - 2 - methyl - pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ H_2\dot{C} \text{——} CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N(OH) \!<\!\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$. *B.* Das Bromid bildet sich aus 1.4-Dibrom-pentan und Piperidin in Alkohol (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 852). Das Bromid entsteht, wenn man die bromwasserstoffsaure Lösung von N-[δ-Brom-amyl]-piperidin alkalisch macht, die ausgefällte Base mit Äther aufnimmt und die äther. Lösung eindampft (v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4355). — Bromid $C_{10}H_{20}N \cdot Br$. Hygroskopische Prismen (aus Chloroform + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (SCH., F.). — $C_{10}H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. F: 220° (SCH., F.). — $2C_{10}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 250° (SCH., F.), 247° (v. BR., M., BE.).

1.1 - Dimethyl - 2 - brommethyl - pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{16}ONBr = \begin{matrix} H_2C \text{———} CH_2 \\ H_2\dot{C} \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot \dot{C}H \cdot CH_2Br \end{matrix}$. *B.* Das Bromid entsteht aus 5-Dimethylamino-penten-(1) und Brom in Chloroform unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 371; vgl. MERLING, *B.* **17**, 2139; **19**, 2628). — Das Bromid wird durch Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unterhalb 0° zu 1.1.2-Trimethyl-pyrrolidiniumjodid reduziert (W.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure liefert das Bromid 5-Dimethylamino-penten-(1) (W.). Beim Erwärmen des Bromids mit Alkalilauge bildet sich 1.1-Dimethyl-2-methylen-pyrrolidiniumbromid (W.). — Chlorid $C_7H_{15}BrN \cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberchlorid auf das Bromid (W.). Prismen oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 224° bis 225° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Bromid $C_7H_{15}BrN \cdot Br$. Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: ca. 232° (Zers.) (W.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_7H_{15}BrN \cdot I$. Tafeln (aus Wasser). F: 218—219° (Zers.) (W.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

2.3-Dibrom-1.2-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{11}NBr_2 = \begin{matrix} H_2C \text{———} CHBr \\ H_2\dot{C} \cdot N(CH_3) \cdot \dot{C}Br \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich aus 1.2-Dimethyl-Δ^2-pyrrolin und Brom in Eisessig (MASCARELLI, TESTONI, *G.* **33** II, 318). — $C_6H_{11}NBr_2 + HBr$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

1.1-Dimethyl-2-jodmethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{16}ONI$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———————}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_2I \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Dimethylamino-penten-(1) und Jod in Alkohol unter Eiskühlung (LADENBURG, *A.* **247**, 58; WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 371). — Das Jodid wird durch Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unterhalb 0°, teilweise auch durch Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und roten Phosphor bei 200° zu 1.1.2-Trimethyl-pyrrolidiniumjodid reduziert (W.). Bei der Einw. von Zinkstaub und Wasser, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam gibt das Jodid 5-Dimethylamino-penten-(1) (W.). Beim Erwärmen mit Alkalilauge liefert es 1.1-Dimethyl-2-methylen-pyrrolidiniumjodid (W.). — Jodid $C_7H_{15}IN\cdot I$. Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 211° bis 212° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; wird aus der wäßr. Lösung durch kalte konzentrierte Natronlauge unverändert ausgeschieden (W.). — $C_7H_{15}IN\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (L.).

3. ***β-Methyl-tetramethylenimin, 3-Methyl-pyrrolidin, β-Methyl-pyrrolidin*** $C_5H_{11}N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von inaktivem β-Methyl-tetramethylendiaminhydrochlorid (Bd. IV, S. 268) (OLDACH, *B.* **20**, 1657; EULER, *J. pr.* [2] **57**, 143). Man reinigt über die bei 223—224° siedende, nicht näher beschriebene Nitrosoverbindung, die man durch Chlorwasserstoff wieder zerlegt (O.). — Flüssigkeit. Riecht nach Piperidin (O.). Kp: 103—105°; raucht stark an der Luft; D_4^0: 0,8654 (O.). — Das Hydrochlorid ist äußerst zerfließlich (O.). — $C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 170°; leicht löslich in Wasser (O.). — $3C_5H_{11}N + 2HI + 2BiI_3$. Rote Nadeln; leicht löslich in Alkohol unter Zersetzung (O.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 194° (O.). — Pikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 105°; sehr leicht löslich in Alkohol (O.).

1.1.3-Trimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——————}CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 3-Methyl-pyrrolidin und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (EULER, *C.* **1898** I, 247; *B.* **30**, 1990; *J. pr.* [2] **57**, 147). — Das Jodid gibt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd 1-Dimethylamino-2-methyl-buten-(3) (im Bd. IV, S. 223 noch als Dimethyl-[β-methyl-β-vinyl-äthyl]-amin oder Dimethyl-[β-isopropenyl-äthyl]-amin beschrieben) (EU.; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 254529; *C.* **1913** I, 347; *Frdl.* **10**, 1337). — Jodid $C_7H_{16}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther); zerfließt an feuchter Luft (EU.).

5. Stammkerne $C_6H_{13}N$.

1. ***Hexamethylenimin*** $C_6H_{13}N$ = $H_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2$ (über —NH— verbunden) [1] [2]. *B.* In geringer Menge neben einer polymeren Verbindung (Bd. IV, S. 189) bei kurzem Erwärmen einer mit Alkali übersättigten Lösung von bromwasserstoffsaurem ζ-Brom-n-hexylamin (Bd. IV, S. 189) (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3091; vgl. MÜLLER, KRAUSS, *M.* **61** [1932], 219, 226). Bei der Reduktion von ε-Caprolactam (Syst. No. 3179) in isoamylalkoholischer Lösung mit Natrium (WALLACH, *A.* **324**, 293; vgl. W., *A.* **343**, 45; M., BLEIER, *M.* **50** [1928], 399). — Leicht bewegliche, piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{749}: 138—138,2° (M., SAUERWALD, *M.* **48** [1927], 731). $D_{4\,vac}^{11}$: 0,8841; $D_{4\,vac}^{20}$: 0,8799; $D_{4\,vac}^{24}$: 0,8770 (M., SA.). n_D^{22}: 1,4654 (M., SA.). Mischbar mit Wasser (v. B., ST.). — Wird in eiskalter schwefelsaurer Lösung durch Permanganat nicht angegriffen (v. B., ST.). Geht beim Behandeln mit Methyljodid und Alkali in Dimethyl-hexamethylen-ammoniumjodid (s. u.) über (W., *A.* **324**, 294; v. B., ST.). Gibt eine bei 36° schmelzende Benzoylverbindung (M., SA.) und eine in Alkali unlösliche Benzolsulfonyl-Verbindung (v. B., ST.). — Physiologische Wirkung: JACOBY, *C.* **1903** I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Pth.* **50**, 209. — $C_6H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 236° (korr.) (M., SA.; vgl. W., *A.* **324**, 294). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: ca. 206° (M., SA.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F: 197° (korr.); ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol (M., SA., *M.* **48**, 526, 730; M., KR., *M.* **61**, 228; vgl. W., *A.* **324**, 294; v. B., ST.). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 146,5° (korr.) (M., SA.).

Dimethyl-hexamethylen-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = C_6H_{12}N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Behandeln von Hexamethylenimin mit überschüssigem Methyljodid und Alkali in wäßriger (WALLACH, *A.* **324**, 294; **343**, 46; vgl. MÜLLER, BLEIER, *M.* **50** [1928], 399) oder methylalkoholischer (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3092) Lösung. —

[1]) Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, *B.* **43** [1910], 2853.

[2]) Wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuchs [1. I. 1910] rein erhalten (vgl. MÜLLER, SAUERWALD, *M.* **48**, 728; M., BLEIER, *M.* **50**, 399; M., KRAUSS, *M.* **61**, 220).

Jodid $C_8H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol oder Methylalkohol + Äther). F: 260° (Zers.) (W.), 265° (korr.) (M., SA., *M.* **48**, 527, 731; M., RÖLZ, *B.* **61** [1928], 570). — $2C_8H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 233° (korr.); ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (M., SA., *M.* **48**, 731; M., R.; vgl. W., *A.* **324**, 294; v. B., ST.).

2. ***α-Methyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-piperidin, α-Methyl-piperidin, α-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) ***Inaktives α-Pipecolin, dl-α-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt δ-Chlor-n-capronsäure-äthylester mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 160—170° und destilliert das Reaktionsprodukt mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (ZELLNER, *M.* **15**, 34). Aus N-Nitroso-dl-α-pipecolin (S. 98) in verdünnt-schwefelsaurer Lösung bei der elektrolytischen Reduktion an der Kathode (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *C.* **1896** I, 1126) oder bei der elektrolytischen Oxydation an der Anode (WIDERA, *B.* **31**, 2276), neben anderen Produkten. Beim Erwärmen von 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 136) mit Zinn + Salzsäure (LIPP, *A.* **289**, 210). Beim Behandeln einer Lösung von α-Picolin (Syst. No. 3052) in siedendem absolutem Alkohol mit Natrium (LADENBURG, *A.* **247**, 62; BUNZEL, *B.* **22**, 1053; LI., *A.* **289**, 215). Bei der elektrolytischen Reduktion von α-Picolin in verdünnt-schwefelsaurer Lösung (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 577; *C.* **1896** I, 1126). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Riecht durchdringend wie Piperidin (LA., *A.* **247**, 63). Kp_{715}: 116,5° (korr.) (LI., *A.* **289**, 215). Kp_{753}: 118,3—119° (HOHENEMSER, R. WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522). D_0^0: 0,8622 (LI., *A.* **289**, 216); $D_4^{22,4}$: 0,8436 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{22,4}$: 1,4438; $n_D^{22,4}$: 1,4464; $n_\gamma^{22,4}$: 1,4577 (BRÜHL). Dielektr.-Konst. (λ = 70 cm) bei 22°: 3,55 (LA., *Z. El. Ch.* **7**, 816). Leicht löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung (LI., *A.* **289**, 210). Gegenseitige Löslichkeit von dl-α-Pipecolin und Wasser: FLASCHNER, MACEWEN, *Soc.* **93**, 1002. Leicht löslich in Alkohol und Äther (LA., *A.* **247**, 63). — dl-α-Pipecolin wird durch 3%ige Wasserstoffperoxyd-Lösung zunächst zu dl-α-Pipecolin-N-oxyd (S. 98) und einer Oxo-amino-n-capronsäure (Bd. IV, S. 525) oxydiert; bei weiterer Einw. bilden sich Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure (R. WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2993; vgl. HAASE, R. WO., *B.* **37**, 3228). Salzsaures α-Pipecolin wird durch Einw. von Brom und Natronlauge in 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin übergeführt (LA., *B.* **20**, 1654; vgl. LIPP, *A.* **289**, 201). Gibt bei der Einw. von Methyljodid in Methylalkohol N-Methyl-dl-α-pipecolin und N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumjodid (LI., *A.* **289**, 233). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge (MERLING, *A.* **264**, 336). Die Überführung in N-Alkylderivate erfolgt auch beim Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit Alkylbromiden unter Zusatz von Kaliumhydroxyd im Rohr auf 125—130° (HOHENEMSER, R. WO., *B.* **32**, 2522). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 416; *C.* **1902** II, 86. Beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 250—260° entsteht N-β-Naphthyl-dl-α-pipecolin (ROTH, *B.* **29**, 1180). Mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge bildet sich N-Benzoyl-dl-α-pipecolin (BUNZEL, *B.* **22**, 1054). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff entsteht unter Wärmeentwicklung das dl-α-Pipecolinsalz der dl-α-Pipecolin-N-dithiocarbonsäure (S. 98) (LA., *A.* **247**, 63; LI., *A.* **289**, 213, 214). — dl-α-Pipecolin bewirkt bei Kaninchen Lähmung und Krämpfe (R. WO., E. WO., *B.* **34**, 2409, 2410), bei Mäusen Krämpfe (HILDEBRANDT, *H.* **43**, 280). Verhalten im tierischen Organismus: HI., *H.* **43**, 280.

$C_6H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Wasser), Krystalle (aus Aceton-Alkohol). F: 210° (LIPP, *A.* **289**, 211), 208—209° (LADENBURG, SOBECKI, *B.* **42**, 3153). Leicht löslich in Wasser (LA., *A.* **247**, 64) und Alkohol (LI.). — $C_6H_{13}N + HBr$. Nadeln. F: 189° (LI., *A.* **289**, 211). Etwas schwerer löslich in Wasser als das Hydrochlorid (LA., *A.* **247**, 64). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 118—119° (MARCKWALD, *B.* **29**, 46), 127—129° (LI.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol (LI.). — $2C_6H_{13}N + 2HI + CdI_2$. F: 131° (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 200—202° (Zers.) (LI.), 186° (M.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (LI.). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 134—135° (LI.), 127—128° (M.). Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (LI.). — Salz der Traubensäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **29**, 47; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 711). F: 85° (M.).

dl-α-Pipecolin-N-oxyd $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_9N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-dl-α-pipecolin, S. 98.

N-Methyl-dl-α-pipecolin $C_7H_{15}N = CH_3\cdot C_5H_9N\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf dl-α-Pipecolin in Methylalkohol, zuletzt im Wasserbad (LIPP, *A.* **289**, 233). Beim Erwärmen von dl-α-Pipecolin in wäßrig-alkoholischer Lösung mit

methylschwefelsaurem Kalium (A. LADENBURG, *B.* **31**, 291). Bei der trocknen Destillation von N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumchlorid (MERLING, *A.* **264**, 339). Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit Zinn + Salzsäure (LIPP, *A.* **289**, 225). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, piperidinähnlichem Geruch. Kp: 126—128° (M.); $Kp_{760,8}$: 127,9° (korr.) (LA., *B.* **31**, 292); Kp_{750}: 126—127° (SCHOLTZ, *B.* **34**, 3016); Kp_{720}: 126,5° (korr.) (LI., *A.* **289**, 234). D_0^0: 0,8369 (LI., *A.* **289**, 234); $D_4^{7,4}$: 0,8345 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3071); D_4^0: 0,836—0,837; D_4^{15}: 0,824—0,825; D_4^{30}: 0,813—0,814 (LA., *B.* **31**, 292). $n_\alpha^{7,4}$: 1,4441; $n_\beta^{7,4}$: 1,4533 (EI., *B.* **25**, 3071). Dielektr.-Konst. (λ = 70 cm) bei 22°: ca. 2,17 (R. LA., *Z. El. Ch.* **7**, 817). Löslich in 10—12 Vol. kaltem Wasser, schwerer in warmem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (LI., *A.* **289**, 226). — Wird durch Wasserstoffperoxyd zu N-Methyl-dl-α-pipecolin-N-oxyd (s. u.) oxydiert (M., *B.* **25**, 3124; vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553). Vereinigt sich beim Erwärmen mit aktivem Amyljodid zu N-Methyl-N-[d-amyl]-dl-α-pipecoliniumjodid (SCH., *B.* **34**, 3015). — $C_7H_{15}N + HCl$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 258—259°; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (LI., *A.* **289**, 227). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Prismen. Sintert bei 210°, schmilzt bei 215—216° (LI., *A.* **289**, 228; *B.* **31**, 591); F: 199—201° (LA., *B.* **31**, 292). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (LI., *A.* **289**, 228). — $C_7H_{15}N + HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 129—130° (LA., *B.* **31**, 292). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Tafeln. F: 194—195° (LI., *A.* **289**, 228; *B.* **31**, 591), 183—184° (LA., *B.* **31**, 292). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (LI., *A.* **289**, 228). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 240—241° (LI., *A.* **289**, 229; *B.* **31**, 591), 235—236° (LA., *B.* **31**, 292). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Äther (LI., *A.* **289**, 229).

N-Methyl-dl-α-pipecolin-N-oxyd $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)(:O)$. Zur Konstitution vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553. — *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von N-Methyl-dl-α-pipecolin mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (MERLING, *B.* **25**, 3124, 3126). — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F (des wasserfreien Salzes): 202° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.).

N.N-Dimethyl-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei langsamem Erhitzen von 5-Chlor-1-dimethylamino-hexan (Bd. IV, S. 189) auf 120° (MERLING, *A.* **264**, 338). Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-dl-α-pipecolin (LIPP, *A.* **289**, 229) sowie bei Einw. von Methyljodid auf dl-α-Pipecolin in Methylalkohol (LI., *A.* **289**, 233) oder in methylalkoholischer Kalilauge (MERLING, *A.* **264**, 336). — Die freie Base zerfällt beim Erhitzen auf 140° in Wasser und 6-Dimethylamino-hexen-(1) (Bd. IV, S. 224) (M., *A.* **264**, 337). Beim Erhitzen des Chlorids bilden sich Methylchlorid und N-Methyl-dl-α-pipecolin (M., *A.* **264**, 339). — Chlorid $C_8H_{18}N \cdot Cl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LI., *A.* **289**, 230). — Jodid $C_8H_{18}N \cdot I$. Spieße (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (M., *A.* **264**, 336). — Chloroaurat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 258°; sehr schwer löslich in Wasser (LADENBURG, *B.* **31**, 292). — $2C_8H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Oktaeder mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), wasserfreie Prismen (aus Wasser) (LI., *A.* **289**, 231). F: 222° (Zers.) (LA., *B.* **31**, 292).

N-Äthyl-dl-α-pipecolin $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd im Rohr auf 125—130° (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522; SCHOLTZ, *B.* **41**, 2007). Bei der Reduktion von 1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit Zinn und Salzsäure im Wasserbad (LADENBURG, KRÜGEL, *A.* **304**, 56). — Farblose Flüssigkeit von starkem Piperidin-Geruch. Färbt sich nach einiger Zeit an der Luft (LA., K.). Kp: 147—148° (LA., K.); Kp_{758}: 148—149° (H., W.). $D^{17,5}$: 0,8368 (LA., K.); D^{18}: 0,8361 (H., W.). $n_D^{24,5}$: 1,4480 (LA., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser (LA., K.). Gibt mit Benzylbromid N-Äthyl-N-benzyl-dl-α-pipecoliniumbromid (SCH.). — Hydrochlorid. Krystallinisch; zerfließlich (LA., K.). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 108° (LA., K.). — $C_8H_{17}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 209—210° (LA., K.).

N-Propyl-dl-α-pipecolin $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1-Propyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin 60 Stdn. mit Zinn und Salzsäure (LADENBURG, THEODOR, *A.* **304**, 76). Beim Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit Propylbromid und Kaliumhydroxyd im Rohr auf 125—130° (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522, 2523). — Farblose Flüssigkeit von Coniingeruch (LA., TH.). Kp: 167—167,5° (LA., TH.); Kp_{744}: 167—168° (H., W.). D^{20}: 0,8296 (H., W.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus heißem Wasser). F: 142—143° (LA., TH.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune Krystalle. F: 199—200°; unlöslich in Alkohol-Äther (LA., TH.). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 113°; schwer löslich in kaltem Wasser (LA., TH.).

N-[d-Amyl]-dl-α-pipecolin $C_{11}H_{23}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von N-Methyl-N-[d-amyl]-dl-α-pipecoliniumhydroxyd mit Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* **34**, 3020). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 200—202°. D^{20}: 0,8302.

$[\alpha]_D^{20}$: +3,3°(?). — $C_{11}H_{23}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 142°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Pyramiden (aus Wasser). F: 196°. Leicht löslich.

N-Methyl-N-[d-amyl]-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3] \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-Methyl-dl-α-pipecolin mit aktivem Amyljodid (Bd. I, S. 138) auf 100° (SCHOLTZ, *B.* **34**, 3017). — Jodid $C_{12}H_{26}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +4,4° (Wasser; p = 10). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° N-[d-Amyl]-dl-α-pipecolin. — $C_{12}H_{26}N \cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 140—141°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 239—240°. Sehr leicht löslich.

N-Isoamyl-dl-α-pipecolin $C_{11}H_{23}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit Isoamylbromid und Kaliumhydroxyd im Rohr auf 125—130° (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522, 2523). — Kp_{774}: 204—205°. D^{19}: 0,831 — Chloroplatinat. F: 130—135°. — Pikrat. F: 105°.

N-Phenyl-dl-α-pipecolin $C_{12}H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton (Bd. XII, S. 215) mit Zinn und Salzsäure (LIPP, *A.* **289**, 245). — Flüssig. Kp_{710}: 256,5—257° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Zerfließliche Nadeln. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 212°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 167—168°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und Äther.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-α-pipecolin $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol zuerst in alkoh. Lösung, dann nach Abdestillieren des Alkohols auf 110—120° (LELLMANN, JUST, *B.* **24**, 2106). — Rotbraunes Öl, das allmählich erstarrt.

N-Benzyl-dl-α-pipecolin $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-α-Pipecolin und Benzylchlorid, zuletzt im Wasserbad (LADENBURG, SOBECKI, *B.* **42**, 3154). — Flüssigkeit. Kp_{47}: 160—162°; Kp: 267° (korr.).

N-Äthyl-N-benzyl-dl-α-pipecoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Bromid $C_{15}H_{24}N \cdot Br$. *B.* Aus N-Äthyl-dl-α-pipecolin und Benzylbromid (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2008). F: 204°.

N-β-Naphthyl-dl-α-pipecolin $C_{16}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von dl-α-Pipecolin mit β-Naphthol auf 250—260° (ROTH, *B.* **29**, 1180). — In der Kälte erstarrendes Öl. Kp_{10}: 186—190° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $C_{16}H_{19}N + HCl + AuCl_3 + 9H_2O$. Gelb. Scheidet sich aus Lösungen ölig ab. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelber Niederschlag. F: 145°. — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

N-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzyl]-dl-α-pipecolin $C_{17}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Beim Stehenlassen von dl-α-Pipecolin mit Thymol und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (HILDEBRANDT, *H.* **43**, 282). — Würfel (aus verd. Alkohol). F: 118°. Physiologische Wirkung: H.

Verbindung $C_{18}H_{29}ON$. *B.* Durch Spaltung einer im Harn von Kaninchen nach Verabreichung von N-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzyl]-dl-α-pipecolin auftretenden Verbindung mit siedender verdünnter Salzsäure (H., *H.* **43**, 284). — Nadeln. F: 116°.

N-[4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzyl]-dl-α-pipecolin $C_{17}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Beim Stehenlassen von dl-α-Pipecolin mit Carvacrol und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (H., *H.* **43**, 282). — Nadeln. F: 151°. Physiologische Wirkung: H. — $2C_{17}H_{27}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

Verbindung $C_{18}H_{29}ON$. *B.* Durch Spaltung einer im Harn von Kaninchen nach Verabreichung von N-[4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzyl]-dl-α-pipecolin auftretenden Verbindung mit siedender verdünnter Salzsäure (H., *H.* **43**, 285). — $2C_{18}H_{29}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

N-Benzoyl-dl-α-pipecolin $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von dl-α-Pipecolin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BUNZEL, *B.* **22**, 1054). — Krystallmasse (aus Alkohol). F: 44—45°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser. — Wird durch Kaliumpermanganat in Wasser zu δ-Benzamino-n-capronsäure (Bd. IX, S. 252) oxydiert.

dl-α-Pipecolin-N-dithiocarbonsäure $C_7H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CS_2H$. *B.* Das dl-α-Pipecolinsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf dl-α-Pipecolin unter Kühlung (LADENBURG, *A.* **247**, 63; LIPP, *A.* **289**, 213, 214). — dl-α-Pipecolinsalz $C_6H_{13}N + C_7H_{13}NS_2$. Krystallisiert aus alkoholfreiem Äther in alkoholfreien Nadeln, aus alkoholhaltigem Äther in Nadeln mit 2 $C_2H_5 \cdot OH$ (LIPP). Schmilzt alkoholfrei bei 128—129° (LIPP), 126° (MARCKWALD, *B.* **29**, 46), alkoholhaltig bei 135—136° (LIPP). Das alkoholfreie Salz sublimiert unzersetzt (LIPP). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform (LIPP).

N-Oxy-dl-α-pipecolin bezw. **dl-α-Pipecolin-N-oxyd** $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_5H_9N \langle {}^{H}_{O}$. Zur Konstitution vgl. HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3228. — *B.* Neben geringen Mengen einer Oxo-amino-n-capronsäure (Bd. IV, S. 525) bei 2-tägigem Stehenlassen von α-Pipecolin mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2993). — Kp_{60}: 116—117°; liefert bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd 2-Methyltetrahydro-pyridin (S. 136) (W.). — $C_6H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 116° (W.).

N-Nitroso-dl-α-pipecolin $C_6H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NO$. *B.* Bei Zusatz von Natriumnitrit-Lösung zu der Lösung von dl-α-Pipecolin in verd. Schwefelsäure (v. OSTOJA BALICKI, *B.* **35**, 2780; vgl. WIDERA, *B.* **31**, 2276). — Kp_{31}: 123° (v. O. B.). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung neben Ammoniak, Salpetersäure und Kohlendioxyd dl-α-Pipecolin, eine Verbindung $C_6H_{13}O_2N$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{12}H_{24}N_2$ (s. u.) (W., *B.* **31**, 2276). Bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure entstehen neben Ammoniak inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-hydrazin und dl-α-Pipecolin (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *C.* **1896** I, 1126). N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-hydrazin entsteht auch bei der Reduktion von N-Nitroso-dl-α-pipecolin mit Zinkstaub + Essigsäure (v. O. B.).

Verbindung $C_6H_{13}O_2N$ [vielleicht eine Aminocapronsäure $C_5H_{10}(NH_2) \cdot CO_2H$]. *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von N-Nitroso-dl-α-pipecolin in verd. Schwefelsäure (WIDERA, *B.* **31**, 2277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in absol. Äther. — Hydrochlorid. Luftbeständige Schuppen. F: 196°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 204°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{24}N_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von N-Nitroso-dl-α-pipecolin in verd. Schwefelsäure neben anderen Produkten (WIDERA, *B.* **31**, 2278). — Nicht rein erhalten. Reduziert Metallsalz-Lösungen. Gibt mit Phenylthiocyanat in absol. Alkohol eine Verbindung $C_{19}H_{29}N_3S$ (s. u.).

Verbindung $C_{19}H_{29}N_3S = C_{12}H_{23}N_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Schuppen (aus Alkohol). F: 116° (W.).

N-Amino-dl-α-pipecolin, inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-hydrazin („α-Pipecolylhydrazin") $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NH_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Nitroso-dl-α-pipecolin in verd. Schwefelsäure (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *C.* **1896** I, 1126). Beim Behandeln von N-Nitroso-dl-α-pipecolin mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (v. OSTOJA BALICKI, *B.* **35**, 2780; vgl. LADENBURG, *B.* **35**, 3566). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 156—160° (v. O. B.), 162—165° (A.). D_4^{19}: 0,9006 (v. O. B.). — $C_6H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 175° (A.). — Pikrat $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (v. O. B.).

N-[4-Nitro-benzalamino]-dl-α-pipecolin, inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-N'-[4-nitro-benzal]-hydrazin $C_{13}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-hydrazin mit p-Nitro-benzaldehyd (v. OSTOJA BALICKI, *B.* **35**, 2781). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63°.

N-Benzamino-dl-α-pipecolin, inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-N'-benzoylhydrazin $C_{13}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165° bis 166° (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *C.* **1896** I, 1126).

Inakt. 1.1; 4.4-Bis-[α-methyl-pentamethylen]-tetrazen-(2), N.N'-Azo-dl-α-pipecolin $C_{12}H_{24}N_4 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot N{:}N \cdot NC_5H_9 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des inakt. N.N-[α-Methyl-pentamethylen]-hydrazins mit Kalilauge (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579; *C.* **1896** I, 1126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—57°.

b) ***Rechtsdrehendes α-Pipecolin, d-α-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$.

B. Man dampft die Lösung von saurem d-weinsaurem dl-α-Pipecolin bis zum Sirup ein, impft die Flüssigkeit mit einem Kryställchen von saurem d-weinsaurem d-Coniin (LADENBURG, *A.* **247**, 64) oder saurem traubensaurem dl-α-Pipecolin (MARCKWALD, *B.* **29**, 44) und krystallisiert das ausgeschiedene saure d-weinsaure d-α-Pipecolin aus heißem Wasser um

(LA., *B.* **26**, 860; MA.); das Salz wird durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (LA., *A.* **247**, 65). — α_D: +31,2° (l = 1 dm); $[\alpha]_D$: +36,9° (LA., *B.* **26**, 860); $[\alpha]_D$: +37,3° (LA., *B.* **27**, 856); α_D: +32,0° (l = dm) (M., *B.* **29**, 46), +30,4° (l = 1 dm) (LA., SOBECKI, *B.* **42**, 3154). — Bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Zinkstaub tritt teilweise Racemisierung der Base ein (M., *B.* **29**, 48, 51). — $C_6H_{13}N + HCl$. F: 190° (M., *B.* **29**, 46). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 131—132° (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HI + CdI_2$. F: 147° (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 194° (M.). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 116—117° (M., *B.* **29**, 46). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidisch (TRAUBE, *B.* **27**, 76; vgl. LA., *B.* **27**, 1409; FOCK, *B.* **29**, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 711). Schmilzt wasserhaltig bei 65—66°, wasserfrei bei 110—112° (LA., *B.* **26**, 860; **27**, 857; M., *B.* **29**, 45). — Salz der l-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 45—46°, wasserfrei bei 126° (M., *B.* **29**, 46).

N-Äthyl-d-α-pipecolin $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung von N-Äthyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522; vgl. SCHOLTZ, *B.* **41**, 2007). — $[\alpha]_D$: +101,1° (H., W.).

N-Propyl-d-α-pipecolin $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung von N-Propyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2523). — $[\alpha]_D$: +100,3°.

N-Isoamyl-d-α-pipecolin $C_{11}H_{23}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Spaltung von N-Isoamyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2523). — Nicht optisch rein erhalten. Rechtsdrehend. — Hydrochlorid. F: 150°. — Hydrobromid. F: ca. 161°. — Chloroplatinat. F: 181—182°. — Pikrat. F: 115°.

N-Benzyl-d-α-pipecolin $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-α-Pipecolin und Benzylchlorid (LADENBURG, SOBECKI, *B.* **42**, 3155). Durch Spaltung von N-Benzyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (L., S., *B.* **42**, 3154). — D^{21}: 0,9525. $[\alpha]_D^{21}$: +105,9°. n_D: 1,5182. — $C_{13}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 112—114°. — Salz der d-Weinsäure. F: 67° bis 69°.

[d-α-Pipecolin]-N-dithiocarbonsäure $C_7H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CS_2H$. — d-α-Pipecolinsalz $C_6H_{13}N + C_7H_{13}NS_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 141—142° (MARCKWALD, *B.* **29**, 46).

c) ***Linksdrehendes α-Pipecolin, l-α-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$.
B. Man dampft die Lösung von saurem d-weinsaurem dl-α-Pipecolin zum Sirup ein, führt das nach Auskrystallisieren von saurem d-weinsaurem d-α-Pipecolin (S. 98) in der Mutterlauge zurückbleibende Salz in die freie Base über und stellt aus dieser das saure l-weinsaure l-α-Pipecolin dar; das nach Eindampfen der wäßr. Lösung ausgeschiedene Salz krystallisiert man aus heißem Wasser um (MARCKWALD, *B.* **29**, 44). — α_D: —32,0° (l = 1 dm) (M.). — $C_6H_{13}N + HCl$. F: 190° (M.). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 131—132° (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HI + CdI_2$. F: 147° (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 194° (M.). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 116—117° (M.). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 45—46°, wasserfrei bei 126° (M.). — Salz der l-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidisch (FOCK, *B.* **29**, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 711). Schmilzt wasserhaltig bei 65—66°, wasserfrei bei 111—112° (M.).

N-Äthyl-l-α-pipecolin $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung von N-Äthyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2007; vgl. HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2523). — D^{18}: 0,8364; $[\alpha]_D$: —98,3° (SCH.).

N-Isoamyl-l-α-pipecolin $C_{11}H_{23}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Spaltung von N-Isoamyl-dl-α-pipecolin mit d-Weinsäure (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2523). — $[\alpha]_D$: —88,9°. — Hydrochlorid. F: 155°. — Hydrobromid. F: 163°. — Chloroplatinat. F: 187—188°. — Pikrat. F: 116°.

N-Äthyl-N-benzyl-l-α-pipecoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht aus N-Äthyl-l-α-pipecolin mit Benzylbromid bezw. Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2008). — Bromid $C_{15}H_{24}N \cdot Br$. Nadeln. F: 237°. $[\alpha]_D$: +20° (Alkohol; c = 10). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol + Äther oder aus verdunstender wäßriger Lösung). F: 230°. $[\alpha]_D$: —52,5° (Alkohol; c = 10). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

[l-α-Pipecolin]-N-dithiocarbonsäure $C_7H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CS_2H$. — l-α-Pipecolinsalz $C_6H_{13}N + C_7H_{13}NS_2$. F: 141—142° (MARCKWALD, *B.* **29**, 46).

3. ***β-Methyl-pentamethylenimin, 3-Methyl-piperidin, β-Methyl-piperidin, β-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$.

a) ***Inaktives β-Pipecolin, dl-β-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \frac{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3}{H_2C \cdot NH \cdot CH_2}$. *B.* Neben β-Methyl-pentamethylendiamin bei der Reduktion von α-Methyl-trimethylencyanid (Bd. II, S. 656) mit Natrium in siedendem Alkohol (FRANKE, KOHN, *M.* **23**, 878, 883). Beim Erhitzen von salzsaurem 5-Chlor-1-amino-2-methyl-pentan (Bd. IV, S. 191) mit Kalilauge auf 100° (FUNK, *B.* **26**, 2573). Bei der trocknen Destillation von β-Methyl-pentamethylendiamin-hydrochlorid (Bd. IV, S. 270) (FRANKE, KOHN, *M.* **23**, 884). Beim Behandeln von dl-β-Pipecolin-N-oxyd (S. 101) mit Zink + Salzsäure (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1466). Beim Behandeln von β-Picolin in heißer alkoholischer Lösung mit Natrium (HESEKIEL, *B.* **18**, 911; LADENBURG, HESEKIEL, *A.* **247**, 67). Nach AHRENS, *B.* **23**, 2707 soll dl-β-Pipecolin neben anderen Produkten bei der Destillation von Cevadin (Syst. No. 4780) mit Kalk entstehen. — Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Kp_{763}: 125—126° (korr.) (STOEHR, *J. pr.* [2] **45**, 33). D_4^0: 0,8635 (ST., *J. pr.* [2] **45**, 33); $D_4^{24,5}$: 0,8446 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{24,3}$: 1,4438; $n_D^{24,3}$: 1,4463; $n_\gamma^{24,3}$: 1,4576 (BRÜHL). Sehr leicht löslich in Wasser (ST., *B.* **20**, 2732; *J. pr.* [2] **45**, 33). Kritische Lösungstemperatur: FLASCHNER, *Soc.* **95**, 672. Wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt (HE., *B.* **18**, 912). — dl-β-Pipecolin wird durch Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung zu dl-β-Pipecolin-N-oxyd oxydiert (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1465; vgl. HAASE, WO., *B.* **37**, 3228). Liefert mit 2 Mol Methyljodid in Methylalkohol N.N-Dimethyl-dl-β-pipecoliniumjodid (HE., *B.* **18**, 3099; LA., HE., *A.* **247**, 68). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, *Ж.* **34**, 416; *C.* **1902** II, 86. — $C_6H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol) (FR., K., *M.* **23**, 884). F: 171—172°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **45**, 33). — $C_6H_{13}N + HI$. Zerfließliche Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **45**, 33). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 130—131°; ziemlich leicht löslich in Wasser (HE., *B.* **18**, 913; LA., HE., *A.* **247**, 68). — $2C_6H_{13}N + 2HI + CdI_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 144—145° (HE., *B.* **18**, 912; LA., HE., *A.* **247**, 68). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Chromrote Prismen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (FISCHER, *J. pr.* [2] **48**, 17; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 711). F: 207° (Zers.) (ST., *J. pr.* [2] **48**, 17). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: 136—138°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (HE., *B.* **18**, 913; LA., HE., *A.* **247**, 68). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6$. Wasserfreie Krystalle (aus Wasser). F: 144—146°; D_4^{20}: 1,285 (LA., BOBERTAG, *B.* **36**, 1650, 1651; *A.* **364**, 263). Zerfällt bei der Krystallisation aus wäßr. Lösung unterhalb 39° in das Konglomerat der Antipodensalze (LA., BO.).

dl-β-Pipecolin-N-oxyd $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-dl-β-pipecolin, S. 101.

N-Methyl-dl-β-pipecolin $C_7H_{15}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Dimethyl-dl-β-pipecoliniumchlorid (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 6). — Öl. Kp: 124—126°. D^{15}: 0,818. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelber Niederschlag. Schmilzt in siedendem Wasser unter Zersetzung. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Orangefarbene Prismen. F: 156—158°. Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-dl-β-pipecolin-N-oxyd $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)(:O)$. Zur Konstitution vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553. — *B.* Beim Stehenlassen von N-Methyl-dl-β-pipecolin mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (MERLING, *B.* **25**, 3124, 3127). — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Orangerote Prismen. F: 196—197° (Zers.); leicht löslich (M.).

N.N-Dimethyl-dl-β-pipecoliniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol dl-β-Pipecolin und 2 Mol Methyljodid in Methylalkohol (HESEKIEL, *B.* **18**, 3099; LADENBURG, H., *A.* **247**, 68). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und 1-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4) (Bd. IV, S. 225) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 7). Das Chlorid zerfällt bei der Destillation in Methylchlorid und N-Methyl-dl-β-pipecolin (J., M., *A.* **278**, 6). — Jodid $C_8H_{18}N \cdot I$. Säulen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton). F: 191—192,5° (H.; L., H.), 196—197° (J., M.). — $C_8H_{18}N \cdot Cl + AuCl_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Goldgelbe, blättrige Krystalle. F: 235—236° (Zers.); schwer löslich in Wasser (J., M.). — $2C_8H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Orangefarbene Oktaeder. F: 258—259° (Zers.) (J., M.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (H.).

N-Äthyl-dl-β-pipecolin $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf dl-β-Pipecolin in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2008). — Kp: 145,5—146,5°.

N-[4-Nitro-phenyl]-dl-β-pipecolin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von dl-β-Pipecolin mit p-Chlor-nitrobenzol im Rohr auf 150° (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1389). — Goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol) oder gelbe Prismen

mit hellblauem Reflex (aus Ligroin). F: 61°. — $C_{12}H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: oberhalb 55° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-β-pipecolin $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösung von dl-β-Pipecolin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol im Wasserbad (LELLMANN, BÜTTNER, *B.* **23**, 1390). — Gelbe Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Oxy-dl-β-pipecolin bezw. **dl-β-Pipecolin-N-oxyd** $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_5H_9N \lessgtr^{H}_{O}$. Zur Konstitution vgl. HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3228. — *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von dl-β-Pipecolin mit Wasserstoffperoxyd in sehr verdünnter wäßriger Lösung (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1465). — Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{10}: gegen 81° (teilweise Polymerisation). — Wird bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in β-Pipecolin zurückverwandelt. — $C_6H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 84°. Leicht löslich in Wasser.

N-Amino-dl-β-pipecolin, inakt. N.N-[β-Methyl-pentamethylen]-hydrazin („β-Pipecolylhydrazin") $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von (nicht näher beschriebenem) N-Nitroso-dl-β-pipecolin in mäßig verdünnter Schwefelsäure (AHRENS, SOLLMANN, *C.* **1903 I**, 1034). — Betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 160° bis 165°.

b) ***Rechtsdrehendes β-Pipecolin, d-β-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$.
B. Man läßt aus der wäßr. Lösung von saurem d-weinsaurem dl-β-Pipecolin bei gewöhnlicher Temperatur das saure d-weinsaure l-β-Pipecolin auskrystallisieren, führt das in der Mutterlauge verbleibende Salz in die freie Base über, stellt aus dieser das saure l-weinsaure d-Pipecolin dar und reinigt dieses durch mehrmaliges Umkrystallisieren (LADENBURG, BOBERTAG, *B.* **36**, 1650; *A.* **364**, 262; vgl. LA., *B.* **27**, 75). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. F: 76—78°; D_4^{20} (des krystallwasserhaltigen Salzes): 1,420, (des krystallwasserfreien Salzes): 1,318; 100 Tle. Alkohol lösen bei 14° 5,36 Tle., bei 27° 10,30 Tle. Salz (L., B.). — Salz der l-Weinsäure. F: 170° (L., B., *A.* **364**, 263).

c) ***Linksdrehendes β-Pipecolin, l-β-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$.
B. Saures d-weinsaures l-β-Pipecolin scheidet sich aus, wenn man die wäßr. Lösung von saurem d-weinsaurem dl-β-Pipecolin bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren läßt (LADENBURG, *B.* **27**, 75). — Kp: 124°; $[\alpha]_D^{25}$: —4° (LA.). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{13}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *B.* **27**, 1409; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 712). F: 170—172° (LA., *B.* **27**, 76; LA., BOBERTAG, *B.* **36**, 1650; *A.* **364**, 263). D_4^{20} (des wasserhaltigen Salzes): 1,271, (des wasserfreien Salzes): 1,219 (L., B.). 100 Tle. Alkohol lösen bei 14° 3,42 Tle., bei 27° 5,21 Tle. Salz (L., B.).

N-Äthyl-l-β-pipecolin $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Spaltung von N-Äthyl-dl-β-pipecolin mit d-Weinsäure; das saure d-weinsaure Salze der l-Base krystallisiert aus wäßr. Lösung zuerst aus (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2009). — D^{17}: 0,8095. $[\alpha]_D$: —3,2°. — Liefert mit Benzyljodid N-Äthyl-N-benzyl-l-β-pipecoliniumjodid.

N-Äthyl-N-benzyl-l-β-pipecoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. *B.* Aus N-Äthyl-l-β-pipecolin und Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* **41**, 2009). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 174°. Zeigt ähnliche Löslichkeit wie die entsprechende α-Pipecoliniumverbindung.

4. ***γ-Methyl-pentamethylenimin, 4-Methyl-piperidin, γ-Methyl-piperidin, γ-Pipecolin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C—NH—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von stark überschüssigem Natrium in eine kochende Lösung von γ-Picolin in absol. Alkohol (LADENBURG, *A.* **247**, 69). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 126,5—129° (korr.); D^0: 0,8674; leicht löslich in Wasser (LA.). Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: FLASCHNER, *Soc.* **95**, 671. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 125—127°; schwer löslich in Wasser (LA.). — Cadmiumjodid-Doppelsalz. Blätter (aus Wasser). F: 135° (LA.). — Wismutjodid-Doppelsalz. Rote Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (LA.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 203° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser (LA.).

N-Amino-γ-pipecolin, N.N-[γ-Methyl-pentamethylen]-hydrazin („γ-Pipecolylhydrazin") $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von (nicht näher beschriebenem) N-Nitroso-γ-pipecolin in mäßig verdünnter Schwefelsäure (AHRENS, SOLLMANN, *C.* **1903 I**, 1034). — Betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 160—165°.

5. ***α.β'-Dimethyl-tetramethylenimin, 2.4-Dimethyl-pyrrolidin, α.β'-Dimethyl-pyrrolidin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrolin (S. 138) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 210—230° und Erwärmen der entstandenen (noch unreinen) Base mit Zinkstaub und Salzsäure auf 100° (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3498). — Flüssigkeit. Kp_{753}: 115—117° (korr.). D_4^{20}: 0,8297. n_D^{20}: 1,4325. — Chloroplatinat. Dunkelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 210° (unscharf). — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 116—117°. — Pikrolonat $C_6H_{13}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln. F: 227°.

1.2.4-Trimethyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von 1.1.2.4-Tetramethyl-pyrrolidiniumchlorid (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 9). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 111—113°. D^{15}: 0,790. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Goldgelber Niederschlag. F: 98—99°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Orangegelbe Prismen. F: 179—180°. Leicht löslich in Wasser.

1.1.2.4-Tetramethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Chlorid. *B.* Man versetzt eine eiskalte wäßrige Lösung von salzsaurem 4-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-pentan (Bd. IV, S. 191) mit Natronlauge, erhitzt die freie Base im Wasserbad, entfernt das beigemengte 1-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4) durch Destillation mit Wasserdampf und dampft den Rückstand mit Salzsäure zur Trockne (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 9). Zerfließliche Krystallmasse. Zerfällt bei der Destillation in Methylchlorid und 1.2.4-Trimethyl-pyrrolidin.

6. ***α.α'-Dimethyl-tetramethylenimin, 2.5-Dimethyl-pyrrolidin, α.α'-Dimethyl-pyrrolidin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-hexan (Bd. IV, S. 190) auf 100° (MERLING, *A.* **264**, 328). Bei rascher Destillation von salzsaurem 2.5-Diamino-hexan (Bd. IV, S. 269) (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1546). Neben 2.5-Diamino-hexan und Anilin bei der Reduktion von Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 161) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig bei 30—32° (T., *B.* **22**, 1858). — Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Kp_{746}: 106—108° (korr.) (T.). $D_4^{12,8}$: 0,8185; $n_\alpha^{12,8}$: 1,4316; $n_\beta^{12,8}$: 1,4399 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3071). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (T.). — $C_6H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 189° (M.), 188—190° (T., N.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + AuCl_3$. *B.* Scheidet sich aus alkoholischer salzsäurehaltiger Lösung von salzsaurem 2.5-Dimethyl-pyrrolidin und Goldchlorid auf Zusatz von Äther ab (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3226). Gelbe Blättchen. F: 102—104°. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 96—100° (F., T.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 225° (M., *A.* **264**, 329). Leicht löslich in Wasser (T.). — Oxalat $2C_6H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (T.).

1.2.5-Trimethyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben 1.1.2.5-Tetramethyl-pyrrolidiniumjodid beim Stehenlassen einer Lösung von 2.5-Dimethyl-pyrrolidin in Äther mit Methyljodid (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1548). Beim Erhitzen von 1.1.2.5-Tetramethyl-pyrrolidiniumchlorid auf 100° (MERLING, *A.* **264**, 334). Beim Erhitzen von 1.2.5-Trimethyl-pyrrolin (S. 138) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 235—240° (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3500). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 115—116° (T., N.); Kp_{741}: 113—117° (korr.) (K., R.). $D_4^{9,9}$: 0,8149; $n_\alpha^{9,9}$: 1,4335; $n_\beta^{9,9}$: 1,4422 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3071). Schwer löslich in Wasser (T., N.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Prismen (T., N.). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbes Krystallpulver. Schwer löslich (M.). F: ca. 178° (Zers.) (K., R.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blätter (aus Alkohol) (M.). Zersetzt sich zwischen 190° und 210° (K., R.). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 163°; schwer löslich in Wasser (K., R.). — Pikrolonat $C_7H_{15}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln. F: ca. 193°; leicht löslich in Wasser (K., R.).

1.1.2.5-Tetramethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 5-Chlor-2-dimethylamino-hexan (Bd. IV, S. 190) auf 100° (MERLING, *A.* **264**, 333). Das Jodid entsteht aus 2.5-Dimethyl-pyrrolidin und Methyljodid in Äther, neben 1.2.5-Trimethyl-pyrrolidin (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1548) oder aus 2.5-Dimethyl-pyrrolidin und Methyljodid bei

Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge (M., *A*. **264**, 330), ferner aus 1.2.5-Trimethyl-pyrrolidin und Methyljodid (T., N., *B*. **23**, 1549) in Äther (KNORR, RABE, *B*. **34**, 3501). — Das Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen in Methylchlorid und 1.2.5-Trimethyl-pyrrolidin (M.). Bei der Destillation des Jodids mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bildet sich 5-Dimethylamino-hexen-(2) (Bd. IV, S. 224) (T., N.). — Jodid $C_8H_{18}N \cdot I$. Würfel oder Oktaeder (aus Alkohol beim Eindunsten in Äther-Atmosphäre). F: 310° (Zers.) (K., R.); zersetzt sich bei ca. 400°, ohne zu schmelzen (M.). Leicht löslich in Wasser (T., N.) und in Alkohol (M.).

1-Nitroso-2.5-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ CH_3\cdot H\dot{C}\cdot N(NO)\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B*. Beim Erwärmen der Lösung von 2.5-Dimethyl-pyrrolidin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit (TAFEL, NEUGEBAUER, *B*. **23**, 1547). — Gelbes Öl. Kp_{60}: 135°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

1.1;4.4 - Bis - [α.α′- dimethyl - tetramethylen] - tetrazen - (2) $C_{12}H_{24}N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ H_2\dot{C}\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>N\cdot N:N\cdot N\!\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B*. Man behandelt 1-Nitroso-2.5-dimethyl-pyrrolidin mit Zinkstaub und verd. Essigsäure erst in der Kälte, dann in der Wärme, übersättigt die Lösung mit Kalilauge und oxydiert das entstandene, nicht rein isolierte Hydrazin mit Quecksilberoxyd in äther. Lösung (TAFEL, NEUGEBAUER, *B*. **23**, 1547). — F: 43°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

7. ***α.α.α′-Trimethyl-trimethylenimin*** $C_6H_{13}N$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2$ (HC und C durch —NH— verbunden). *B*. Aus bromwasserstoffsaurem 4-Brom-2-amino-2-methyl-pentan (Bd. IV, S. 191) durch Destillieren mit starker Kalilauge (KOHN, *A*. **351**, 137). — Farblose, sehr flüchtige, intensiv aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 86—88°. Mit Wasser mischbar. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$ (vakuumtrocken). Nadeln. F: 124—126°. Löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln und Blättchen. F: 140—143°.

N.α.α.α′-Tetramethyl-trimethylenimin $C_7H_{15}N$ = $CH_3\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)_2$ (HC und C durch —N(CH₃)— verbunden). *B*. Man erhitzt N-Methyl-diacetonalkamin (Bd. IV, S. 296) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und destilliert das entstandene (nicht näher untersuchte) bromwasserstoffsaure 4-Brom-2-methylamino-2-methyl-pentan mit starker Kalilauge (KOHN, *A*. **351**, 141; KOHN, MORGENSTERN, *M*. **28**, 533). — Flüssigkeit. Kp: 93—97° (K.), 97—99° (K., M.). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M*. **28**, 1064. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$ (vakuumtrocken). Gelbe Krystalle. F: 148—152°; schwer löslich in Wasser (K.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (vakuumtrocken). Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser (K.). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 196° (Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K.).

Dimethyl - [α.α.α′- trimethyl - trimethylen] - ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ON$ = $CH_3\cdot HC\text{———}CH_2\text{———}C(CH_3)_2$ (HC und C durch —N(CH₃)₂(OH)— verbunden). *B*. Das Jodid entsteht aus α.α.α′-Trimethyl-trimethylenimin und überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol oder aus N.α.α.α′-Tetramethyl-trimethylenimin und Methyljodid in Äther (KOHN, *A*. **351**, 141, 143). — Die mit Silberoxyd entstehende Ammoniumbase gibt bei der Destillation mit Kalilauge 4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?) (Bd. IV, S. 224) (K., *A*. **351**, 146; vgl. K., M., *M*. **28**, 531). — $C_8H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$ (vakuumtrocken). Gelbes Krystallpulver (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 176° unter Gasentwicklung; ziemlich schwer löslich in Wasser (K.). — $2C_8H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$ (vakuumtrocken). Gelbroter Niederschlag. Löslich in Wasser (K.).

N-Äthyl-α.α.α′-trimethyl-trimethylenimin $C_8H_{17}N$ = $CH_3\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)_2$ (HC und C durch —N(C₂H₅)— verbunden). *B*. Man erhitzt N-Äthyl-diacetonalkamin (Bd. IV, S. 297) mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und destilliert das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (KOHN, MORGENSTERN, *M*. **28**, 485). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von Amingeruch. Kp: 117°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (K., M.). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M*. **28**, 1064. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Flocken. F: 115—116° (K., M.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 170°; leicht löslich in kaltem Wasser (K., M.). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 176,5—177,5° (Zers.) (K., M.).

Methyl-äthyl-[α.α.α'-trimethyl-trimethylen]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON$ = $CH_3 \cdot HC —CH_2— C(CH_3)_2$ ($N(CH_3)(C_2H_5)(OH)$). *B.* Das Jodid entsteht aus N.α.α.α'-Tetramethyl-trimethylenimin beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (KOHN, *A.* **351**, 145) oder aus N-Äthyl-α.α.α'-trimethyl-trimethylenimin beim Stehenlassen mit Methyljodid (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 488). — Die mit Silberoxyd entstehende Base gibt bei der Destillation mit Kalilauge 2-Methyläthylamino-2-methyl-penten-(4) (Bd. IV, S. 225) (K., M., *M.* **28**, 489). — $C_9H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$ (vakuumtrocken). Krystallmehl (aus Wasser unter 80°). Zersetzt sich bei 161° (K., M.); F: 161—163° (Zers.) (K.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt (K., M.). — $2C_9H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$ (vakuumtrocken). Prismen (durch Einengen im Vakuum). F: 151° (Zers.); leicht löslich in Wasser (K., M.).

[α.α.α'-Trimethyl-trimethylen]-dithiocarbamidsäure $C_7H_{13}NS_2$ = $CH_3 \cdot HC—CH_2—C(CH_3)_2$ ($—N(CS_2H)—$). — α.α.α'-Trimethyl-trimethyleniminsalz $C_6H_{13}N + C_7H_{13}NS_2$ (vakuumtrocken). *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf α.α.α'-Trimethyl-trimethylenimin in Äther (KOHN, *A.* **351**, 140). — Krystalle (aus siedendem Ligroin). F: 130—133°.

N-Nitroso-α.α.α'-trimethyl-trimethylenimin $C_6H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot HC—CH_2—C(CH_3)_2$ ($N(NO)$). *B.* Aus α.α.α'-Trimethyl-trimethylenimin und Kaliumnitrit in Essigsäure (KOHN, *A.* **351**, 139). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{20-21}: 94—95°; Kp_{751}: 198—201°.

6. Stammkerne $C_7H_{15}N$.

1. ***Heptamethylenimin*** $C_7H_{15}N$ = $H_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2$ (NH).

Polymeres Heptamethylenimin $(C_7H_{15}N)_x$ s. bei 7-Brom-1-amino-heptan, Bd. IV, S. 194.

2. ***α-Methyl-hexamethylenimin*** $C_7H_{15}N$ = $H_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot CH_3$ (NH). *B.* Durch Reduktion von Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton mit Natrium und Alkohol (GABRIEL, *B.* **42**, 1262). — Öl. Riecht coniinähnlich. Kp_{760}: 148—150° (korr.). D^{20}: 0,8590. n_D: 1,4586. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 196°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: ca. 95°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — Pikrat. Nadeln. F: 131°.

N-Benzolsulfonyl-α-methyl-hexamethylenimin $C_{13}H_{19}O_2NS$ = $H_2C—[CH_2]_4—CH \cdot CH_3$ ($—N(SO_2 \cdot C_6H_5)—$). *B.* Beim Schütteln von α-Methyl-hexamethylenimin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (G., *B.* **42**, 1263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78°.

N-Nitroso-α-methyl-hexamethylenimin $C_7H_{14}ON_2$ = $H_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot CH_3$ ($N(NO)$). *B.* Beim Behandeln von salzsaurem α-Methyl-hexamethylenimin mit Kaliumnitrit und verd. Essigsäure (G., *B.* **42**, 1263). — Gelbliches Öl. Kp_{746}: 240—242°.

3. ***α-Äthyl-pentamethylenimin, 2-Äthyl-piperidin, α-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$.

a) ***Rechtsdrehendes 2-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus inaktivem 2-Äthyl-piperidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (FRESE, *B.* **33**, 3484; vgl. a. LADENBURG, *A.* **247**, 71). — Kp: 142—143,5°; D^4: 0,8680; $[\alpha]_D$: +17,1° (FR.). — Salz der d-Weinsäure. Krystalle. F: 105,5° (FR.).

b) ***Linksdrehendes 2-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus inaktivem 2-Äthyl-piperidin durch Spaltung mit l-Weinsäure (FR., *B.* **33**, 3484). — Wurde nicht völlig optisch rein erhalten. Kp: 138—142°. $[\alpha]_D$: —14,9°.

c) ***Inaktives 2-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Äthyl-pyridin (LADENBURG, *A.* **247**, 70; *B.* **31**, 290; **32**, 45), 2-Vinyl-pyridin (LA., *B.* **20**, 1644; *A.* **301**, 128) oder α-Picolylcarbinol (LIPP, *B.* **33**, 3513) mit Natrium und Alkohol.

— Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{719}: 142—143° (korr.) (LI.); Kp: 141—143° (LA., *B.* **31**, 290). D_0^0: 0,8666 (LA., *B.* **31**, 290), 0,8651 (LI.). Flüchtig mit Wasserdampf (LA., *A.* **247**, 70). Löslich in ca. 20 Vol. Wasser; die Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen (LI.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Prismen und Nadeln (aus Wasser). F: 181—182° (LI.), 178—181° (LA., *B.* **31**, 290). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 129—130° (LA., *B.* **31**, 290; LI.); zersetzt sich bei 155—160° (LI.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln und Prismen. F: 208—210° (Zers.) (LI.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (LI.). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln und Tafeln (aus Äther), Prismen (aus Wasser). F: 133° (LI.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

1-Methyl-2-äthyl-piperidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus 2-Äthyl-piperidin beim Erwärmen mit der achtfachen Menge methylschwefelsaurem Kalium in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (LADENBURG, *B.* **31**, 291; LIPP, *B.* **33**, 3516) oder beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol zuerst unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (LA., *A.* **247**, 71; LI.). Beim Kochen von 1-Methyl-2-vinyl-piperidin mit Zinn und Salzsäure unter Vermeidung von überschüssiger Säure (HEIDRICH, *B.* **34**, 1891). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 150—151,5° (LA., *B.* **31**, 291), 152° (H.); Kp_{730}: 153,5—154,5° (korr.) (LI.). D_0^0: 0,8541 (LI.); D^0: 0,8515 (LA., *B.* **31**, 291). Löslich in ca. 100 Vol. Wasser (LI.); die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen (LI.; H.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (LA., *B.* **31**, 291; H.). — Verändert sich beim Aufbewahren (H.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (LI.). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 118° bis 119° (LI.), 119—120° (H.), 122—123° (LA., *B.* **31**, 291). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (LI.; H.). — $C_8H_{17}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 202—205° (LI.), 201—206° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (LI.; H.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (LI.). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 175—176° (LI.; H.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (LI.; H.).

1.1-Dimethyl-2-äthyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot \dot{C}H\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht als Nebenprodukt beim Behandeln von 2-Äthyl-piperidin mit Methyljodid (LIPP, *B.* **33**, 3517). — Chlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200° unter Bildung von 1-Methyl-2-äthyl-piperidin. — $C_9H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 245° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240—245°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

1-Benzolsulfonyl-2-äthyl-piperidin $C_{13}H_{19}O_2NS = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot \dot{C}H\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Äthyl-piperidin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (LIPP, *B.* **33**, 3516). — Blättchen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° Benzolsulfonsäure und 2-Äthyl-piperidin.

1-Nitroso-2-äthyl-piperidin $C_7H_{14}ON_2 = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(NO)\cdot \dot{C}H\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 2-Äthyl-piperidin mit Natriumnitrit und Wasser auf 70—80° (LIPP, *B.* **33**, 3516). — Gelbliches Öl. Kp_{727}: 231—232°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.

2^2-Chlor-2-äthyl-piperidin, 2-[β-Chlor-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NCl = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2Cl\end{array}$. *B.* Beim Kochen von jodwasserstoffsaurem 2-[β-Jod-äthyl]-piperidin mit Silberchlorid in Wasser (LÖFFLER, *B.* **37**, 1886). — Unangenehm riechendes Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 149,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{14}NCl + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

1-Äthyl-2-[β-chlor-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NCl = \begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH_2\\ H_2\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2Cl\end{array}$. *B.* Man dampft eine konzentrierte wäßrige Lösung des Chloräthylats des Conidins (S. 140) ein und destilliert das Reaktionsgemisch unter 65 mm Druck (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1340). — Kp_{10}: 109—110°; Kp_{26}: 119—120°. D^{15}: 0,9964. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich und scheidet ein dunkelgefärbtes Öl ab. Gibt beim Kochen in alkoh. Lösung Conidin-chloräthylat, dessen Chloroplatinat bei 192—193° schmilzt (S. 140). — $C_9H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 109—110°. — $2C_9H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 168—170°.

2^2 - Brom - 2 - äthyl - piperidin, 2 - [β - Brom - äthyl] - piperidin $C_7H_{14}NBr$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Pipecolylcarbinol mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 125° (LÖFFLER, *B.* **37**, 1884). — Die freie Base konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Stark basische Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Verharzt bei Zimmertemperatur rasch. Zersetzt sich beim Destillieren. Liefert beim Behandeln mit Silbernitrat-Lösung und Destillieren der mit Alkali übersättigten Lösung eine sehr geringe Menge einer bei 152—158° siedenden Verbindung $C_7H_{13}N$ [Pikrat $C_7H_{13}N+C_6H_3O_7N_3$. F: 228°]. — $C_7H_{14}NBr+HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. — $C_7H_{14}NBr+HCl+AuCl_3$. Rote Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt beim Erwärmen mit Wasser.

1-Äthyl-2-[β-brom-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NBr$ = $\frac{H_2C—CH_2—CH_2}{H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-α-pipecolylcarbinol mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 130° (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1338). — $C_9H_{18}NBr+HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 172°. — $2C_9H_{18}NBr+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. F: 165—166°.

2^1 - Jod - 2 - äthyl - piperidin, 2 - [β - Jod - äthyl] - piperidin $C_7H_{14}NI$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2I}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Pipecolylcarbinol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140—150° (LÖFFLER, *B.* **37**, 1886). — $C_7H_{14}NI+HI$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 162—163°. — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Natronlauge im Rohr auf 100°: L.

1-Methyl-2-[β-jod-äthyl]-piperidin $C_8H_{16}NI$ = $\frac{H_2C\quad CH_2\quad CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2I}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-α-pipecolylcarbinol mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 120—125° (HEIDRICH, *B.* **34**, 1892). — $C_8H_{16}NI+HI$. Gelbliche Nadeln. F: 163° (aus Benzol), 155—158° (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd und Destillieren der mit Alkali versetzten Lösung N-Methyl-α-pipecolylcarbinol und wenig 1-Methyl-2-vinyl-piperidin.

1-Äthyl-2-[β-jod-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NI$ = $\frac{H_2C\quad CH_2\quad CH_2}{H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2I}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-α-pipecolylcarbinol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 130° (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1339). — Die freie Base liefert beim Kochen mit Alkohol und Behandeln des entstandenen Jodäthylats mit Silberchlorid Conidinchloräthylat, dessen Chloroplatinat bei 178° schmilzt (S. 140). — $C_9H_{18}NI+HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

4. ***β-Äthyl-pentamethylenimin, 3-Äthyl-piperidin, β-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$.

a) ***Rechtsdrehendes 3-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$. *B.* Man scheidet aus der Mutterlauge des d-Tartrats des linksdrehenden 3-Äthyl-piperidins die Base ab und führt sie mit l-Weinsäure in das l-Tartrat des rechtsdrehenden 3-Äthyl-piperidins über (GÜNTHER, *B.* **31**, 2142). — Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Ist in alkoh. Lösung rechtsdrehend. — Hydrochlorid. F: 141—142°. — Salz der l-Weinsäure. Tafeln. F: 174°.

b) ***Linksdrehendes 3-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$. *B.* Aus inakt. 3-Äthyl-piperidin über das d-weinsaure Salz (GÜNTHER, *B.* **31**, 2142). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 155°. $[\alpha]_D^{15}$: —4,5°. Sehr flüchtig mit Wasserdampf. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Benzol). F: 142°. — Salz der d-Weinsäure. Tafeln und Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°.

c) ***Inaktives 3-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5}{H_2C\cdot NH\cdot CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von [ε-Chlor-β-äthyl-n-amyl]-amin mit Kalilauge auf dem Wasserbad (GÜNTHER, *B.* **31**, 2140). Bei der Reduktion von 3-Äthyl-pyridin mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (STOEHR, *J. pr.* [2] **45**, 44; vgl. WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2401). Bei der Destillation von

1-Methyl-3-äthyl-piperidin-hydrochlorid im Chlorwasserstoffstrom unter Ausschluß von Feuchtigkeit (LADENBURG, *A.* **301**, 149). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft (ST., *J. pr.* [2] **45**, 44; G.). Kp: 152,6° (korr.) (LA.), 154—155° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 44; G.); Kp_{720}: 148—150° (KOENIGS, *B.* **40**, 3205). D_4^0: 0,8711 (ST., *J. pr.* [2] **45**, 44); D^0: 0,8658 (LA.); D_4^{16}: 0,871 (G.); $D_4^{23,2}$: 0,8565 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{23,2}$: 1,4506; $n_D^{23,2}$: 1,4531; $n_\gamma^{23,2}$: 1,4645 (BR.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (G.). Schwer löslich in Wasser (L.; G.; ST., *J. pr.* [2] **45**, 44). — Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation mit Zinkstaub 3-Äthyl-pyridin (L.). — Toxische Wirkung auf Kaninchen: EHRLICH, zit. bei G. — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 141—142° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 45), 140—142° (G.), 145—146° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (G.). — Hydrobromid. F: 130—131° (K.). — $C_7H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Benzol). F: 123° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 45). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln oder tetragonale (F. FISCHER, zit. bei ST., *J. pr.* [2] **48**, 18) Tafeln. F: 108° (LA.), 112° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 46). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **45**, 46). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Prismen. F: 180° (geringe Zersetzung) (ST., *J. pr.* [2] **45**, 46), 181° (G.), 183—184° (LA.). — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Nadeln. F: 62—63° (G.), 63° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 45). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **45**, 45).

1-Methyl-3-äthyl-piperidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-3-vinyl-piperidin durch lang andauernde Behandlung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (LADENBURG, *B.* **31**, 289; *A.* **301**, 147; vgl. LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2475). Durch Erhitzen von 1.1-Dimethyl-3-äthyl-piperidiniumchlorid (s. u.) auf 240—250° (LI., W., *B.* **38**, 2280). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{736}: 148—151° (korr.) (LI., W., *B.* **38**, 2280); Kp_{756}: 153,1° (korr.) (LA., *A.* **301**, 148). D_0^0: 0,8433 (LI., W., *B.* **38**, 2280); D^0: 0,8394 (LA., *A.* **301**, 148). Sehr schwer löslich in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser (LI., W., *B.* **38**, 2280). — Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation im Chlorwasserstoffstrom unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3-Äthyl-piperidin (LA., *A.* **301**, 149). — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 170—172° (LI., W., *B.* **38**, 2280), 174—176° (LA., *A.* **301**, 148). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LI., W.). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 100—101° (LI., W., *B.* **38**, 2281), 104—105° (LA., *A.* **301**, 149). Schwer löslich in kaltem Wasser (LI., W.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + 3HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 91—92° (LI., W., *B.* **38**, 2281). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 145—148° (LI., W., *B.* **38**, 2281). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Äther). F: 133—134° (LI., W., *B.* **38**, 2281). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther.

1.1-Dimethyl-3-äthyl-piperidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von 3-Äthyl-piperidin (LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2281) oder von 1-Methyl-3-äthyl-piperidin (L., W., *B.* **38**, 2282) mit Methyljodid. — Das Chlorid liefert beim Erhitzen auf 240—250° 1-Methyl-3-äthyl-piperidin (L., W., *B.* **38**, 2280). — Chlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). — Jodid $C_9H_{20}N\cdot I$. Oktaeder oder Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. — $C_9H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 135—137°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 255° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

1.3-Diäthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Äthyl-piperidin mit Äthyljodid (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2401). — Kp: 175°.

eso-Dibrom-3-äthyl-piperidin, dessen Hydrobromid bei 173° schmilzt $C_7H_{13}NBr_2 = C_2H_5\cdot C_5H_7Br_2NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben dem bei 195° schmelzenden Isomeren (s. u.), wenn man 3-Äthyl-pyridin mit Natrium und Alkohol reduziert und die Hydrobromide der entstandenen Basen mit Brom in Chloroform behandelt (KOENIGS, *B.* **40**, 3203). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure 3-Äthyl-tetrahydropyridin (S. 139). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure erhält man das N-Nitrosoderivat (F: 90—91°). — $C_7H_{13}NBr_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform und Essigester.

eso-Dibrom-3-äthyl-piperidin, dessen Hydrobromid bei 195° schmilzt $C_7H_{13}NBr_2 = C_2H_5\cdot C_5H_7Br_2NH$. *B.* s. o. bei eso-Dibrom-3-äthyl-piperidin-hydrobromid vom Schmelzpunkt 173°. — $C_7H_{13}NBr_2 + HBr$. Fast farblose Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 195° (Zers.) (K., *B.* **40**, 3204). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Chloroform.

5. ***γ-Äthyl-pentamethylenimin, 4-Äthyl-piperidin, γ-Äthyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Äthyl-pyridin mit Natrium und siedendem Alkohol (LADENBURG, *A.* **247**, 72). — Flüssig. Riecht unangenehm piperidinartig. Kp: 156–158°. D^0: 0,8759. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in heißem Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter (aus Wasser). F: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 173—174°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4²-Jod-4-äthyl-piperidin, 4-[β-Jod-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NI = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2I)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Pipecolylcarbinol mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 130—135° (LÖFFLER, STIETZEL, *B.* **42**, 130). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. — Geht in äther. Lösung in jodwasserstoffsaures Chinuclidin (S. 144) über. — $C_7H_{14}NI + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°.

6. ***α.γ-Dimethyl-pentamethylenimin, 2.4-Dimethyl-piperidin, α.γ-Dimethyl-piperidin, α.γ-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH\cdot CH_3 \end{array}$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Das nachstehend beschriebene inakt. α.γ-Lupetidin stellt ein Gemisch der beiden inakt. Formen dar (vgl. WOHL, MAAG, *B.* **43** [1911], 3288). Ob die beiden aktiven Formen Antipoden sind, ist ungewiß (vgl. ENGELS, *B.* **33**, 1090).

a) ***Rechtsdrehendes α.γ-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus inakt. 2.4-Dimethyl-piperidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (E., *B.* **33**, 1089). — D: 0,845. $[\alpha]_D$: +23,2°. — Salz der d-Weinsäure. Krystalle (aus Wasser). F: 49—50°.

b) ***Linksdrehendes α.γ-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus inakt. 2.4-Dimethyl-piperidin durch Spaltung mit l-Weinsäure (E., *B.* **33**, 1089). — $[\alpha]_D$: —21,0°. — Salz der l-Weinsäure. Nadeln (aus Wasser). F: 49—50°.

c) ***Inakt. α.γ-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C - NH - CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-pyridin mit Natrium und siedendem Alkohol (LADENBURG, ROTH, *A.* **247**, 88). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 140—142°. D^0: 0,8615. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, begrenzt mischbar mit Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 235°. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{15}N + HBr$. Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser.

N-Amino-α.γ-lupetidin $C_7H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot NH_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von (nicht beschriebenem) 1-Nitroso-2.4-dimethyl-piperidin in 50%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode bei 9—10° (AHRENS, GORKOW, *B.* **37**, 2065). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 170—175°.

7. ***α.β'-Dimethyl-pentamethylenimin, 2.5-Dimethyl-piperidin, α.β'-Dimethyl-piperidin, α.β'-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (AHRENS, GORKOW, *B.* **37**, 2063; *C.* **1903** I, 1034). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 138—140° (korr.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 194—195°. — $C_7H_{15}N + HBr$. Nadeln. F: 148° bis 149°. — $C_7H_{15}N + HI$. Nadeln. F: 167—168°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Schmilzt unscharf bei 80°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 210°.

8. ***α.α'-Dimethyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-piperidin, α.α'-Dimethyl-piperidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$.

a) ***α.α'-Lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Entsteht neben Iso-α.α'-lupetidin (S. 109) durch Reduktion von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (LADENBURG, ROTH, *A.* **247**, 87; vgl. MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2528). Durch Reduktion von 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (MARCKWALD, *B.* **27**,

1329). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 127,5—128,3° (MARCUSE, W., *B.* **32**, 2528). D^0: 0,8492; mischbar mit Alkohol, Äther und Wasser (L., R.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 279° (MARCKWALD), 281° (MARCUSE, W., *B.* **32**, 2528). — $C_7H_{15}N + HBr$. F: 285° (MARCUSE, W., *B.* **32**, 2528). Leicht löslich in Wasser (L., R.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 212° (L., R.). — Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $2C_7H_{15}N + H_2O_2$. *B.* Durch Vermischen von α.α'-Lupetidin mit 30%igem Wasserstoffperoxyd (MARCUSE, W., *B.* **34**, 2430). Krystalle (aus Äther). F: 69—70°. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 162—164° (MARCUSE, W., *B.* **32**, 2528). — Salz der d-Weinsäure. F: 79° (MARCUSE, W., *B.* **32**, 2528).

N-Benzoyl-α.α'-lupetidin $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von α.α'-Lupetidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2427). — F: 111°.

α.α'-Lupetidin-N-carbonsäure-anilid $C_{14}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Lupeditin und Phenylisocyanat in Benzol (M., W., *B.* **34**, 2428). — Krystalle. F: 147°. In Benzol bei 15° zu 0,86% löslich.

α.α'-Lupetidin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{14}H_{20}N_2S = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Lupetidin und Phenylsenföl in Ligroin (M., W., *B.* **34**, 2428). — F: 83—84°.

α.α'-Lupetidin-N-dithiocarbonsäure $C_8H_{15}NS_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CS_2H$. — α.α'-Lupetidin-Salz $C_7H_{15}N + C_8H_{15}NS_2$. *B.* Aus α.α'-Lupetidin und Schwefelkohlenstoff (MARCKWALD, *B.* **27**, 1329). Krystalle. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 108° (MARCKWALD), 109° (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2529), im offenen Röhrchen bei ca. 144° (MARCUSE, W.). Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Äther, Ligroin und Wasser (MARCKWALD).

N-Benzolsulfonyl-α.α'-lupetidin $C_{13}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Schütteln von Lupetidin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2426). — F: 50°.

N-Amino-α.α'-lupetidin $C_7H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von (nicht näher beschriebenem) N-Nitroso-α.α'-lupetidin in 50 bis 60%iger Schwefelsäure (AHRENS, SOLLMANN, *C.* **1903 I**, 1034). — Stark und betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 170—175°.

b) ***Iso-α.α'-lupetidin*** $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben α.α'-Lupetidin durch Reduktion von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2528, 2530). — Kp_{760}: 132—133°. — Hydrochlorid. F: 232—234°. — $C_7H_{15}N + HBr$. F: 245°. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124—127,5°.

N-Benzoyl-iso-α.α'-lupetidin $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütten von Iso-α.α'-lupetidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2427). — F: 84°.

Iso-α.α'-lupetidin-N-carbonsäure-anilid $C_{14}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Iso-α.α'-lupetidin und Phenylisocyanat in Benzol (M., W., *B.* **34**, 2428). — Krystalle (aus Benzol). F: 102°. In Benzol bei 15° zu 12,6% löslich.

Iso-α.α'-lupetidin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{14}H_{20}N_2S = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Iso-α.α'-lupetidin und Phenylsenföl in Ligroin (M., W., *B.* **34**, 2429). — F: 112° bis 113°.

Iso-α.α'-lupetidin-N-dithiocarbonsäure $C_8H_{15}NS_2 = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot CS_2H$. — Iso-α.α'-lupetidin-Salz $C_7H_{15}N + C_8H_{15}NS_2$. *B.* Aus Iso-α.α'-lupetidin und Schwefelkohlenstoff (M., W., *B.* **32**, 2530). F: 124—125°.

N-Benzolsulfonyl-iso-α.α'-lupetidin $C_{13}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2C_5H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Iso-α.α'-lupetidin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (M., W., *B.* **34**, 2427). — F: 65°.

9. ***α-Propyl-tetramethylenimin, 2-Propyl-pyrrolidin, α-Propyl-pyrrolidin*** $C_7H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man setzt die Natriumverbindung des Äthylmalonesters mit γ-Phthalimido-butyrylchlorid in trocknem Benzol um, kocht das Reaktionsprodukt mit 20%iger Salzsäure und reduziert dann mit Zinn und 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **42**, 1264). Man setzt die Kaliumverbindung des Butyrylessigesters mit N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in siedendem Benzol um, kocht das Reaktionsprodukt mit konz. Jodwasserstoffsäure und reduziert dann mit Zinn und Salzsäure (G., *B.* **42**, 1266). — Öl. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 120°. — Chloroplatinat. Tafeln.

Schmilzt zuerst bei 92° (krystallwasserhaltig?), nach dem Trocknen bei 135°. — **Pikrat.** Gelbe Stäbchen. F: 104—104,5°.

1-Benzolsulfonyl-2-propyl-pyrrolidin $C_{13}H_{19}O_2NS$ = H_2C——CH_2 / $H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 2-Propyl-pyrrolidin mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge (G., *B.* **42**, 1264). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 66—67,5°. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure im Rohr auf 170° 2-Propyl-pyrrolidin.

10. *α.α.β'-Trimethyl-tetramethylenimin (?), 2.2.4-Trimethyl-pyrrolidin (?), α.α.β'-Trimethyl-pyrrolidin (?)* $C_7H_{15}N$ = $CH_3\cdot HC$——CH_2 / $H_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Oxytrimethylpyrrolin (eingeordnet als Umwandlungsprodukt bei 4-Oxy-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5); Syst. No. 3239) mit Zinkstaub (Weil, *A.* **232**, 213). — Flüssig. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren verharzt.

11. *α.β.α'-Trimethyl-tetramethylenimin, 2.3.5-Trimethyl-pyrrolidin, α.β.α'-Trimethyl-pyrrolidin* $C_7H_{15}N$ = H_2C——$CH\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-3-methyl-hexan auf dem Wasserbad (Jacobi, Merling, *A.* **278**, 13). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 126—128°. D^{15}: 0,816. Mischbar mit Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 205—206° (Zers.).

1.1.2.3.5-Pentamethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_9H_{21}ON$ = H_2C——$CH\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3$. — **Jodid** $C_9H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrolidin durch sukzessive Einw. von Methyljodid in Methylalkohol und von methylalkoholischer Kalilauge (J., M., *A.* **278**, 15). — Prismen (aus Alkohol).

12. *α-Methyl-α'-isopropyl-trimethylenimin* $C_7H_{15}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (mit —NH— zwischen HC und CH).

N.α-Dimethyl-α'-isopropyl-trimethylenimin $C_8H_{17}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC$—CH_2—$CH\cdot CH_3$ (mit —$N(CH_3)$— zwischen HC und CH). *B.* Beim Erhitzen von 3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5) mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge (Kohn, *M.* **28**, 430). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Kp: 125—129°. — **Pikrat** $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 128—131°.

Dimethyl-[α-methyl-α'-isopropyl-trimethylen]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC$——CH_2——$CH\cdot CH_3$ (mit —$N(CH_3)_2(OH)$— zwischen HC und CH). *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von N.α-Dimethyl-α'-isopropyl-trimethylenimin mit Methyljodid in Äther (K., *M.* **28**, 431). — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-äthyl-[α-methyl-α'-isopropyl-trimethylen]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC$——CH_2——$CH\cdot CH_3$ (mit —$N(CH_3)(C_2H_5)(OH)$— zwischen HC und CH). *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von N.α-Dimethyl-α'-isopropyl-trimethylenimin mit Äthyljodid bei Zimmertemperatur (K., *M.* **28**, 431). — $C_{10}H_{22}N\cdot Cl + AuCl_3$. Kryställchen (aus Wasser). F: ca. 110°. — $2C_{10}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbroter Niederschlag.

7. Stammkerne $C_8H_{17}N$.

1. *α-Propyl-pentamethylenimin, 2-Propyl-piperidin, α-Propyl-piperidin, Coniin*[1] $C_8H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung der vom Namen „Coniin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.

$H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ (5 4 3) / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (6 1 2 2¹ 2² 2³)

a) *Rechtsdrehendes Coniin, d-Coniin* $C_8H_{17}N = CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *V.* In allen Teilen, besonders im Pericarp von Conium maculatum (Schierling) (Geiger, *Berzelius' Jahresber.* **12**, 220; vgl. Brandes, Gieseke, *Berzelius' Jahresber.* **9**, 232). In geringer Menge in den Blättern und Stengeln von Sambucus nigra(?) (de Sanctis, *G.* **25** I,

[1]) Im Französischen ist die Bezeichnung „Conicine" üblich.

49). — *B.* Bei der Spaltung des inakt. Coniins durch Überführung in das saure d-weinsaure Salz (A. LADENBURG, *A.* **247**, 85). Aus N-Oxy-d-coniin durch Destillation mit Bariumhydroxyd oder durch Erwärmen mit Zink und Salzsäure (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1461). d-Coniin entsteht, wenn man die Jodconiine (S. 117, 118) aus Pseudoconhydrin oder Pseudoconicein mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure reduziert (LÖFFLER, *B.* **42**, 123). — *Darst.* Man behandelt angequollenen Schierlingsamen bei Gegenwart von etwas Natriumcarbonat mit gespanntem Wasserdampf, neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, dampft ein, erhitzt den Rückstand auf dem Sandbad zur Zerstörung beigemengter Harze, löst in Wasser, entfärbt durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd und konzentriert zur Krystallisation (SCHORM, *B.* **14**, 1766; *Z. Ang.* **7**, 266). Zur Reindarstellung führt man die käufliche Base in das saure d-weinsaure Salz über (WO., *B.* **27**, 2612; **28**, 302; HOHENEMSER, WO., *B.* **34**, 2421). — Reines d-Coniin ist eine farblose Flüssigkeit von mildem, an Piperidin erinnerndem Geruch (FALCK, zit. bei BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 207). E: —2,5° (DILLING, *Pharm. J.* [4] **29**, 34). Kp: 166—166,5° (LA., *B.* **17**, 1679; HILDITCH, *Soc.* **93**, 706); Kp_{760}: 168° (SCH., *Z. Ang.* **7**, 267); Kp_{729}: 163,5° (WERTHEIM, *A.* **123**, 157). D^0: 0,8625 (LA., *B.* **17**, 1679); D^{20}: 0,8440 (SEMMLER, *B.* **37**, 2429); $D_4^{21,9}$: 0,8430 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); D_4^{22}: 0,8440 (ZECCHINI, *G.* **23** II, 603; **24** I, 278). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1273,5 kcal/Mol (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 321). n_D^{15}: 1,4548 (LA., *B.* **28**, 165); $n_\alpha^{21,9}$: 1,4487; $n_D^{21,9}$: 1,4512; $n_\gamma^{21,9}$: 1,4624 (BRÜHL); n_α^{22}: 1,4510; n_D^{22}: 1,4537; n_γ^{22}: 1,4652 (ZE.). $[\alpha]_D$: +15,5° (SCHOLTZ, *B.* **38**, 595); $[\alpha]_D^{19}$: +15,7° (WO., *B.* **27**, 2612); $[\alpha]_D^{20}$: +15,6° (LA., *B.* **27**, 859); $[\alpha]_D^{17}$: +8,0° (Chloroform; c = 4) (HI.). Dielektr.-Konst. (λ = 70 cm) bei 22°: 3,03 (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). 100 Tle. Wasser lösen bei 19,5° 1,8 Tle. Coniin (LADENBURG, *B.* **28**, 165). Coniin nimmt bei —5° mehr als das gleiche Gewicht, bei +15° ca. 1/4 Gewichtsteile Wasser auf (GEI.); die Lösungen von Coniin in Wasser und von Wasser in Coniin trüben sich beim Erwärmen und werden beim Abkühlen wieder klar (CHRISTISON, *A.* **19**, 61). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (GEI.), Aceton (BLYTH, *A.* **70**, 77), Benzol und Petroläther (DI.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 664; in Anilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 44. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,32 \times 10^{-3}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 306; vgl. a. VELEY, *Soc.* **93**, 2138). Coniin gibt in Äther bei —70° mit o- und p-Nitro-phenol gelbe Lösungen (PETERS, *B.* **39**, 2783). Leitet man H_2S in eine äther. Coniin-Lösung, so scheiden sich farblose, zersetzliche, sehr hygroskopische Nadeln ab (MELZER, *Ar.* **236**, 703; vgl. P., *B.* **40**, 1482). — Coniin liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure oder Bromwasser Buttersäure (BLYTH, *A.* **70**, 89; GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 218). Erhitzen mit Silberacetat in Essigsäure im Rohr auf 180° führt zu Conyrin (TAFEL, *B.* **25**, 1622). Mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Aceton erhält man neben anderen Produkten γ-Butyryl-buttersäure und N-Oxy-d-coniin (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1459; vgl. HAASE, WO., *B.* **37**, 3228). Reduzierende Wirkung auf Metallsalze: SIMMER, *Ar.* **244**, 682. Das salzsaure Salz gibt bei der Destillation mit Zinkstaub unter Wasserstoff-Entwicklung Conyrin und d-Coniin (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 826; vgl. LADENBURG, *B.* **26**, 854; HESS, WELTZIEN, *B.* **53** [1920], 139). Coniin liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300° im Rohr Octan und Ammoniak (HOF., *B.* **18**, 13). Mit siedender Chlorkalk-Lösung liefert Coniin N-Chlor-coniin (LELLMANN, *B.* **22**, 1001). Bei der Einw. von Brom und Natronlauge erhält man je nach den Versuchsbedingungen N-Brom-coniin, γ-Conicein oder Tribromoxyconiin (S. 112) (HOF., *B.* **18**, 109, 121). Bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) liefert Coniin N-Nitrosoconiin (WERTHEIM, *A.* **123**, 159). Geschwindigkeit der Vereinigung von Coniin mit Methyl- bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 416; *C.* **1902** II, 86. Beim Erwärmen von Coniin mit o-Xylylenbromid und alkoh. Kalilauge entsteht o-Xylylen-coniiniumbromid (Syst. No. 3061) (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 209). Einw. von Aldehyden: H. SCHIFF, *B.* **6**, 143. Kondensiert sich mit Benzalmalonester zu dem Ester

$H_2C—CH_2—CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$H_2C\cdot CH(C_3H_7)\cdot N———CH\cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3366) (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 816). —

Coniin ist frei und in Salzform ein starkes Gift; es verursacht infolge Lähmung der Respirationsmuskeln den Tod durch Asphyxie (CHRISTISON, *A.* **17**, 348; **19**, 58, 80). Zur physiologischen Wirkung vgl. auch: HAYOSHI, MUTO, *Ar. Pth.* **48**, 356; ALBAHARY, LÖFFLER, *C. r.* **147**, 998; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 1078. — Über Reaktionen des Coniins und Unterscheidung von anderen Alkaloiden vgl.: VITALI, STROPPA, *C.* **1900** II, 114; REICHARD, *P. C. H.* **46**, 252, 309, 387; GABUTTI, *C.* **1906** II, 74; MELZER, *Fr.* **37**, 354; DILLING, *Pharm. J.* [4] **29**, 34, 70, 102; *C.* **1909** II, 1351; ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. V [Berlin 1911], S. 21. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 985; HERDER, *Ar.* **244**, 131.

$C_8H_{17}N + HCl$ (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 707). Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (PETERS, *A.* **100**, 335; v. ZEPHAROVICH, *J.* **1863**, 434; *Z. Kr.* **6**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 714). F: 217,5—218,5° (LADENBURG, *A.* **247**, 86), 220° (WOLFFENSTEIN,

B. **27**, 2620), 221° (LELLMANN, MÜLLER, *B.* **23**, 684). $[\alpha]_D^{20}$: +10,1° (flüssiges Ammoniak; c = 8), +5,5° (flüssiges Schwefeldioxyd; c = 15) (SHERRY, *J. phys. Chem.* **11**, 564, 567; *C.* **1908** I, 200). Löst sich bei 15° in 4 Tln. Wasser, 5,2 Tln. Alkohol, 6,6 Tln. Chloroform, 500 Tln. Äther, 333 Tln. Aceton, 500 Tln. Essigester; unlöslich in Petroläther (DILLING, *Pharm. J.* [4] **29**, 34). — $C_8H_{17}N + HBr$. Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (SCHORM, *B.* **14**, 1767; v. Z., *Z. Kr.* **6**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 715). F: 207° (LAD., *B.* **17**, 1679), 211° (WOLFFENSTEIN, *B.* **27**, 2621). Leicht löslich (LAD.). — $C_8H_{17}N + HI$. Tafeln. Monoklin (sphenoidisch?) (SCH., *B.* **14**, 1768; v. Z., *Z. Kr.* **6**, 83; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 715). F: 165° (WO., *B.* **27**, 2621). Sublimiert bei langsamem Erhitzen im Vakuum (SCH.). — $C_8H_{17}N + HI + 3I$. Oktaedrische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol (BAUER, *J.* **1874**, 860). — Über Salzbildung mit Borsäure vgl. L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, *C.* **1904** II, 1611. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Rhombisch bisphenoidisch (MÜLLER, FRIEDLÄNDER, *B.* **27**, 2620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 716). F: 77°; löslich in Wasser (WO., *B.* **27**, 2620). — $2C_8H_{17}N + 2HI + CdI_2$. Krystalle. F: 117° bis 118° (LADENBURG, *A.* **247**, 82), 118° (WO., *B.* **27**, 2621). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (lufttrocken) (WO., *B.* **27**, 2617). Orangegelbe Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (MÜLLER, *B.* **27**, 2618; vgl. MILCH, *B.* **27**, 859; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 716). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 78°; wasserfrei bei 175° (WO., *B.* **27**, 2617), 175—176° (LÖFFLER, *B.* **42**, 116). Löst sich bei 20° in 20 Tln. Wasser (HOF., *B.* **18**, 112); schwer löslich in Alkohol-Äther (WO., *B.* **27**, 2617). — Salz der Pikrinsäure $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 75° (WOLFFENSTEIN, *B.* **27**, 2619). Leicht löslich in Alkohol (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 8 Anm.) und Äther, löslich in heißem Wasser (WO.). — Salz der Cyanwasserstoffsäure $C_8H_{17}N + HCN$. *B.* Aus Coniin und Blausäure in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **39**, 2784). Zersetzt sich zwischen —40° und —50°. — Salz der Essigsäure $C_8H_{17}N + C_2H_4O_2$. Krystallinisch, sehr hygroskopisch; F: 55—56° (ZOPPELLARI, *G.* **26** I, 258). — Salz der Oxalsäure $2C_8H_{17}N + C_2H_2O_4$. Krystallwarzen (SCHORM, *B.* **14**, 1768). — Salz der Bernsteinsäure $2C_8H_{17}N + C_4H_6O_4$. Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$: +5,1° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,5° (Wasser; c = 4) (HILDITCH, *Soc.* **93**, 707). — Salz der Fumarsäure $2C_8H_{17}N + C_4H_4O_4$. Krystalle. Zerfließlich; löslich in den meisten Mitteln; $[\alpha]_D^{20}$: +4,0° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,8° (Wasser; c = 4) (HI.). — Salz der Maleinsäure $2C_8H_{17}N + C_4H_4O_4$. Krystalle. Zerfließlich; leicht löslich in organischen Mitteln; $[\alpha]_D^{20}$: +4,0° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,7° (Wasser; c = 4) (HI.). — Salz der Acetylendicarbonsäure $2C_8H_{17}N + C_4H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in organischen Mitteln; $[\alpha]_D^{20}$: +3,4° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,0° (Wasser; c = 4) (HI.). — Saures Salz der d-Weinsäure $C_8H_{17}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (SCHORM, *B.* **14**, 1768). Rhombisch bisphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **6**, 84; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 717). F: 54° (WO., *B.* **27**, 2621), 56° (LÖFFLER, *B.* **42**, 116). — Salz der Hydrozimtsäure $C_8H_{17}N + C_9H_{10}O_2$. Krystalle. Zerfließlich; $[\alpha]_D^{17}$: —1,9° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: + 2,5° (Wasser; c = 4) (HI.). — Salz der Zimtsäure $C_8H_{17}N + C_9H_8O_2$. Nadeln. F: 82—83°; löslich in Wasser und organischen Mitteln; $[\alpha]_D^{20}$: —7,5° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,8° (Wasser; c = 4) (HI.). — Salz der Phenylpropiolsäure $C_8H_{17}N + C_9H_6O_2$. Prismen. F: 107°; löslich in den meisten Mitteln; $[\alpha]_D^{18}$: —7,1° (Chloroform; c = 4); $[\alpha]_D^{18}$: +1,0° (Wasser; c = 4) (HI.). — Saures Salz der cis-Hexahydrophthalsäure $C_8H_{17}N + C_8H_{12}O_4$. Krystalle (aus Essigester) (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3055).

„Tribromoxyconiin" $C_8H_{14}ONBr_3$. *B.* Wird als Hauptprodukt erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Tl. Coniin in der äquimolekularen Menge Salzsäure mit ca. 4 Tln. Brom, dann mit 5%iger Natronlauge (auf 1 Mol HCl 2 Mol NaOH) versetzt und erwärmt (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 121). Aus γ-Conicein durch Behandeln mit Brom und Alkali (H.). — Die freie Base ist ein unbeständiges, durchdringend riechendes Öl. Bei kurzem Schütteln des Hydrobromids mit Natronlauge und Äther erhält man Dibromoxyconicein. Behandelt man das Hydrobromid mit Zinn und Salzsäure, so erhält man γ-Conicein und etwas Coniin. — $C_8H_{14}ONBr_3 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_8H_{14}ONBr_3 + HCl + AuCl_3$. Krystalle. — $2C_8H_{14}ONBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser.

„Dibromoxyconicein" $C_8H_{13}ONBr_2$. *B.* Beim Schütteln von Tribromoxyconiin mit Natronlauge und Äther (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 124). — Flüssig, wenig beständig. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Oxyconicein. — $2C_8H_{13}ONBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich.

„Oxyconicein" $C_8H_{15}ON$. *B.* Beim Behandeln von Dibromoxyconicein mit Zinn und Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 125). — Flüssig. Kp: 210—220°. Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali in Coniceidin um. — $C_8H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_8H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich.

Coniceidin $C_{16}H_{26}N_2$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von Oxyconicein mit alkoh. Kali (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 126). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Verbindet sich direkt mit Wasser; wird auch beim Kochen mit Alkohol

verändert. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. — $C_{16}H_{26}N_2$ + HCl (bei 100°). Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Salzsäure und Alkohol. — $C_{16}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fast unlösliche Nadeln.

[d-Coniin]-N-oxyd $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-d-coniin, S. 117.

N-Methyl-d-coniin $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$. *V.* In den Früchten von Conium maculatum (Schierling); findet sich daher im Nachlauf von käuflichem Coniin (WOLFFENSTEIN, *B.* **27**, 2613; vgl. v. PLANTA, KEKULÉ, *A.* **89**, 135). v. BRAUN (*B.* **38**, 3111; Priv.-Mitt.) isolierte aus dem Nachlauf ein optisch nicht einheitliches, rechtsdrehendes N-Methyl-coniin. — *B.* Man erhitzt d-Coniin mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium in Wasser auf dem Wasserbad bis die Lösung neutral reagiert (PASSON, *B.* **24**, 1678). N-Methyl-d-coniin entsteht neben anderen Produkten in geringer Menge bei der Destillation von N.N-Dimethyl-d-coniiniumhydroxyd (MUGDAN, *A.* **298**, 141) oder von N-Methyl-N-äthyl-coniiniumhydroxyd (v. PLANTA, KEKULÉ, *A.* **89**, 143). — Flüssigkeit von coniinähnlichem, mehr aminartigem Geruch (W.). Kp: 175,5° (PA.); Kp_{757}: 173—174° (W.). $D^{24,3}$: 0,8318 (W.). $[\alpha]_D^{24,3}$: +81,3° (W.). Schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser (v. PL., K.). — $C_9H_{19}N$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°; sublimiert oberhalb 240°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PA.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 78°; fast unlöslich in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser (PA.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 158—160°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther-Alkohol (PA.).

N.N-Dimethyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus d-Coniin beim Behandeln mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* **279**, 356; M., *A.* **298**, 141 Anm.; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 708); man behandelt es in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (L., M., B.). — Bei der Destillation der Base entsteht ein früher (Ho.; L., M., B.) als „Dimethylconiin" bezeichnetes Basengemisch (M.), aus dem man durch sukzessive Einw. von Jodwasserstoff und von Kalilauge 2 quaternäre Ammoniumjodide $C_{10}H_{22}N \cdot I$ (s. u.) erhält (M.). Behandelt man das aus „Dimethylconiin" durch Addition von Jodwasserstoff erhaltene Produkt mit Zink und Essigsäure, so entsteht ein Gemisch von Basen $C_{10}H_{23}N$, in dem sich Dimethyl-n-octyl-amin nachweisen läßt (M.). Behandelt man „Dimethylconiin" mit Methyljodid, verwandelt in die Base und destilliert, so erhält man neben anderen Produkten Conylen (Bd. I, S. 258) (Ho., *B.* **14**, 710). — Jodid $C_{10}H_{22}N \cdot I$. Prismen (aus Wasser) (L., M., B.). F: 186–187° (M.).

Quaternäres Ammoniumjodid $C_{10}H_{22}NI$ vom Schmelzpunkt 220°, vielleicht 1.1.2-Trimethyl-5-propyl-pyrrolidiniumjodid = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C \cdot CH(C_3H_7) \end{matrix} \!\!> N(CH_3)_2I$. *B.* Entsteht neben einem isomeren Jodid vom Schmelzpunkt 152°, wenn man „Dimethylconiin" (s. o.) mit Jodwasserstoff und das Additionsprodukt mit Kalilauge behandelt (MUGDAN, *A.* **298**, 135, 141). — Prismen (aus Essigester-Alkohol). F: 220°. α_D: +5,2° (in 10%iger Lösung; l = 1 dm). In Essigester-Alkohol schwerer löslich als das Isomere (s. u.).

Quaternäres Ammoniumjodid $C_{10}H_{22}NI$ vom Schmelzpunkt 152°. *B.* s. o. — Nadeln (aus Essigester-Alkohol). F: 151—152°; inaktiv; spaltet beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 250° eine bei 172—180° siedende Base ab, die sich mit Methyljodid wieder zu dem ursprünglichen Jodid vereinigt (M., *A.* **298**, 135, 142). — Chloroplatinat. F: 237° bis 239°. — Chloroaurat. F: 117—119°.

N-Äthyl-d-coniin $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Coniin mit Äthyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3631; vgl. v. PLANTA, KEKULÉ, *A.* **89**, 131). Durch 14-stdg. Erhitzen von Coniin mit $^5/_6$ der theoretischen Menge Äthylbromid und etwas festem Kaliumhydroxyd im Rohr auf ca. 170° (HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2421). Durch trockne Destillation von N.N-Diäthyl-d-coniinium-chlorid (LADENBURG, *A.* **304**, 73). — Dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 187° bis 188°; D^{21}: 0,8398; $[\alpha]_D$: +75,6° (H., W.). Schwer löslich in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser (v. P., K.). — Gibt mit Benzyljodid oder Allyljodid ein Gemisch zweier stereoisomerer N-Äthyl-N-benzyl- bezw. N-Äthyl-N-allyl-coniiniumjodide (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3631; **38**, 597). — Hydrochlorid. F: 111° (H., W.). — Hydrobromid. F: 163° (H., W.). — $C_{10}H_{21}N + HCl + AuCl_3$ (L.). Gelbe Krystalle (aus Wasser) (v. P., K.). F: 85—86° (H., W.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ (v. P., K.). Gelbe Krystalle. F: 110—111° (H., W.). Schwer löslich in Alkohol (v. P., K.).

N-Methyl-N-äthyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf N-Methyl-coniin; es liefert in wäßr. Lösung mit Silberoxyd die freie Base (v. PLANTA, KEKULÉ, *A.* **89**, 135). — Die Base schmeckt äußerst bitter. Sie zerfällt bei der Destillation in N-Methyl-coniin, Äthylen und Wasser. Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf ca. 100°

wieder das Jodid. — Jodid $C_{11}H_{24}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{24}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_{24}N\cdot Cl + 3HgCl_2$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle der Zusammensetzung $2C_{11}H_{24}N\cdot Cl + 5HgCl_2$ ab. — $2C_{11}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe, oktaederförmige Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

N.N-Diäthyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-coniin und Äthyljodid (v. Planta, Kekulé, *A.* **89**, 146). — Jodid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. — $2C_{12}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallinisch.

N-Propyl-d-coniin $C_{11}H_{23}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Coniin mit Propylbromid und festem Kaliumhydroxyd im Rohr auf ca. 170° (Hohenemser, Wolffenstein, *B.* **34**, 2421). Durch 1-stdg. Kochen von Coniin mit Propyljodid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **38**, 598). — Dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit. $Kp_{764,3}$: 207—208°; D^{18}: 0,8423; $[\alpha]_D$: +76,2° (H., W.). — Gibt mit Benzyljodid ein Gemisch von zwei stereoisomeren N-Propyl-N-benzyl-d-coniiniumjodiden (Sch.). — Salze: H., W. — Hydrochlorid. F: 144°. — Hydrobromid. F: 186°. — Chloroaurat. F: 103—104°. — Chloroplatinat. F: 172—173°. — Pikrat. F: 60°.

N.N-Dipropyl-coniiniumhydroxyd $C_{14}H_{31}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{30}N\cdot I$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Kochen von Coniin mit Propyljodid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **38**, 598). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 219°.

N-Butyl-d-coniin $C_{12}H_{25}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Coniin mit Butyljodid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **38**, 599). — Öl. Kp: 223—224° (korr.). D_4^{20}: 0,8393. $[\alpha]_D^{20}$: +72,6°. — Gibt mit Benzyljodid ein Gemisch zweier stereoisomerer N-Butyl-N-benzyl-coniiniumjodide.

N-Isoamyl-d-coniin $C_{13}H_{27}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Coniin mit Isoamylbromid und festem Kaliumhydroxyd im Rohr auf 170° (Hohenemser, Wolffenstein, *B.* **34**, 2421). Durch 2-stdg. Kochen von Coniin mit Isoamyljodid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **37**, 3634). — Dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit. $Kp_{773,4}$: 238—240°; $D^{23,5}$: 0,8352; $[\alpha]_D$: +75,1° (H., W.). — Gibt mit Benzyljodid zwei stereoisomere N-Isoamyl-N-benzyl-coniiniumjodide (Sch.). — Hydrobromid. F: 132,5° (H., W.). — Chloroaurat. F: 97—98° (H., W.). — Pikrat. F: 66,5° (H., W.).

N-Äthyl-N-allyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{26}N\cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von Allyljodid auf N-Äthyl-coniin; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Fällung aus alkoh. Lösung mit Äther (Scholtz, *B.* **38**, 597).

Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid. Mikroskopische Säulen. F: 175°; sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser (Sch.). Physiologische Wirkung: Hildebrandt, *B.* **38**, 597; *Ar. Pth.* **53**, 84.

Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid. Nadeln (aus Wasser). F: 191°; schwerer löslich als die α-Verbindung (Sch.). Physiologische Wirkung: H.

N.N-Diallyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{14}H_{27}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{26}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Coniin mit Allyljodid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **38**, 598). Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 183°.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-d-coniin $C_{14}H_{19}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Coniin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 110—120° (Lellmann, Just, *B.* **24**, 2106). — Krystalle. F: 42°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser gefällt.

N-Benzyl-d-coniin $C_{15}H_{23}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Coniin, Benzylchlorid und festem Kaliumhydroxyd (Scholtz, *B.* **37**, 3633). — Kp: 294—296° (korr.). D_4^{20}: 0,9461. $[\alpha]_D^{20}$: +72,9°. — Bildet mit Methyljodid zwei stereoisomere N-Methyl-N-benzyl-coniiniumjodide. Liefert mit Äthyljodid beim Erhitzen im Rohr auf 120° jodwasserstoffsaures N-Äthyl-coniin, beim Erwärmen auf dem Wasserbad zwei stereoisomere Äthylbenzylconiiniumjodide.

N-Methyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{26}N\cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus N-Benzyl-coniin und Methyljodid; durch Krystallisation aus Chloroform erhält man das β-Jodid, aus der Mutterlauge durch Fällung mit Äther das α-Jodid (Scholtz, *B.* **37**, 3635).

Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid. Nadeln (aus Wasser). F: 187°.

Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 215°.

N-Äthyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{17}H_{29}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. Die Salze bilden 2 diastereoisomere, als α- und β-Formen unterschiedene Reihen. — *B.* Durch mehrstdg. Stehenlassen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von N-Äthyl-coniin und Benzyljodid oder durch mehrtägiges Erwärmen von N-Benzyl-coniin mit Äthyljodid auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch der diastereoisomeren Jodide, die sich durch Auskochen mit Chloroform trennen lassen (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3631, 3633).

Salze des α-[N-Äthyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyds]. Jodid $C_{17}H_{28}N \cdot I$. Sechsseitige Blätter (aus Wasser). Monoklin(?) (DEECKE, *B.* **38**, 600). F: 179°; leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin; in Chloroform schwerer löslich als das β-Jodid; $[\alpha]_D^{20}$: +21,2° (Methanol; c = 8) (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3631). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **53**, 84. — $C_{17}H_{28}N \cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 92° (SCH., *Ar.* **247**, 540). — $2C_{17}H_{28}N \cdot Cl + PtCl_4$. Prismen. F: 195°; sehr leicht löslich in Wasser (SCH., *B.* **37**, 3632).

Salze des β-[N-Äthyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyds]. Jodid $C_{17}H_{28}N \cdot I$. Sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Monoklin (DEECKE, *B.* **38**, 600). F: 208°; $[\alpha]_D^{20}$: +31,2° (Methanol; c = 8) (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3632). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **53**, 84. — $C_{17}H_{28}N \cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 116° (SCH., *Ar.* **247**, 540). — $2C_{17}H_{28}N \cdot Cl + PtCl_4$. Säulen (aus Wasser). F: 218°; sehr schwer löslich in Wasser (SCH., *B.* **37**, 3632).

N-Propyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{18}H_{31}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{30}N \cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus N-Propyl-d-coniin und Benzyljodid; man trennt mit Wasser oder Aceton (SCHOLTZ, *B.* **38**, 598).

Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 159°; in Wasser und Aceton leichter löslich als die β-Verbindung (SCH.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *B.* **38**, 597; *Ar. Pth.* **53**, 84.

Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid. Mikroskopische Säulen (aus Wasser). F: 196° SCH.). Physiologische Wirkung: H.

N-Butyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{19}H_{33}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{32}N \cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus N-Butyl-coniin und Benzyljodid; man trennt durch Auskochen mit Aceton (SCHOLTZ, *B.* **38**, 599).

Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid. Nadeln (aus Wasser). F: 167—169° (SCH.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *B.* **38**, 597; *Ar. Pth.* **53**, 84.

Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid. Krystalle (aus Wasser). F: 188° (SCH.). Physiologische Wirkung: H.

N-Isoamyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{20}H_{35}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(C_5H_{11})(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. Die Salze bilden 2 diastereoisomere, als α- und β-Formen unterschiedene Reihen. — *B.* Ein Gemisch des α- und β-Jodids entsteht aus N-Isoamyl-coniin und Benzyljodid; man trennt die Isomeren mit Wasser oder Aceton (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3634).

Salze des α-[N-Isoamyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyds]. Jodid $C_{20}H_{34}N \cdot I$. Säulen (aus Wasser). Krystallographisches: DEECKE, *B.* **38**, 600. F: 169°; $[\alpha]_D^{20}$: +26,6° (Chloroform; c = 7) (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3634). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **53**, 84. — $2C_{20}H_{34}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rhomboeder (aus Wasser). F: 188°; schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (SCH.). — Pikrat. Säulen (aus Wasser). F: 129°; schwer löslich in heißem Wasser (SCH.).

Salze des β-[N-Isoamyl-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyds]. Jodid $C_{20}H_{34}N \cdot I$. Nadeln (aus Aceton). Monoklin (DEECKE, *B.* **38**, 600). F: 185°; $[\alpha]_D^{20}$: +33,3° (Chloroform; c = 7); in Wasser leichter, in Aceton schwerer löslich als die α-Verbindung (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3634). Physiologische Wirkung: H. — $2C_{20}H_{34}N \cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 199° (SCH.).

N.N-Dibenzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{22}H_{31}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Benzyl-coniin und Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3638). — Jodid $C_{22}H_{30}N \cdot I$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 176° (SCH., *B.* **37**, 3638). — $C_{22}H_{30}N \cdot Cl + FeCl_3$. Tafeln. F: 141° (SCH., *Ar.* **247**, 540).

N-[β-Oxy-äthyl]-d-coniin, β-d-Coniino-äthylalkohol $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus β-Chlor-äthylalkohol und Coniin (LADENBURG, *B.* **14**, 2409). — Die Base ist flüssig. Kp: 240—242°.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-d-coniin $C_{17}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Versetzen einer äther. Lösung von N-[β-Oxy-äthyl]-coniin mit Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* **15**, 1144). — $C_{17}H_{25}O_2N + HI$. Blättchen (aus Wasser).

N-Acetyl-d-coniin $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Coniin und Essigsäureanhydrid bei 150—160° (LADENBURG, *B.* **26**, 859). — Öl. Kp_{14}: 125°; D^{16}: 0,9616; $[\alpha]_D^{16}$: +34,2°.

N-Benzoyl-d-coniin $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Coniin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHOTTEN, BAUM, *B.* **17**, 2549). — Dickes Öl. D^{16}: 1,0534; $[\alpha]_D^{16}$: +37,7° (LADENBURG, *B.* **26**, 860). — Bei der Oxydation mit warmer Kaliumpermanganat-Lösung entsteht neben anderen Produkten δ-Benzamino-n-caprylsäure (Bd. IX, S. 254) (SCHO., B.; B., *B.* **19**, 500). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und raschem Destillieren des entstandenen Amidchlorids erhält man Benzonitril und 1.5-Dichlor-octan, mit Phosphorpentabromid analog 1.5-Dibrom-octan (v. BRAUN, SCHMITZ, *B.* **39**, 4366).

Phthalsäure-mono-d-coniid $C_{16}H_{21}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Coniin in Alkohol mit $^1/_2$ Mol Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad und zersetzt das entstandene Coniinsalz in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Salzsäure (PIUTTI, *G.* **13**, 558; *A.* **227**, 200). — Warzenförmig vereinigte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Wasser und Äther, etwas leichter in Benzol. — $Cu(C_{16}H_{20}O_3N)_2$ (bei 100°). Hellgrünes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

Phthalsäure-di-d-coniid(?) $C_{24}H_{36}O_2N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO)_2C_6H_4(?)$. *B.* Aus dem Coniinsalz des Phthalsäure-mono-d-coniids durch Erhitzen (PIUTTI, *G.* **13**, 559; *A.* **227**, 202). — Amorph. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Leicht löslich in kalter Kalilauge und kaltem Ammoniak; fällt aus diesen Lösungen beim Erwärmen aus. Gibt mit Brom in Äther ein unbeständiges Additionsprodukt.

[d-Coniin]-N-carbonsäure-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Coniin und Chlorameisensäureäthylester, zweckmäßig bei Gegenwart von Kalilauge (SCHOTTEN, *B.* **15**, 1947). — Flüssig. Kp: 245°. Leichter als Wasser und darin nicht löslich. Sehr beständig; wird beim Kochen mit konz. Kalilauge oder beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 200° nicht zersetzt. Wird durch kalte rauchende Salpetersäure zu γ-[Carbäthoxy-amino]-önanthsäure (Bd. IV, S. 459) oxydiert. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° entstehen Coniin, Äthylchlorid und Kohlendioxyd.

[d-Coniin]-N-carbonsäure-phenylester $C_{15}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Coniin und Diphenylcarbonat bei ca. 160° (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 482; *Bl.* [3] **19**, 188). — Flüssig. Kp: 325°. $[\alpha]_j$: +3,7° (in Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

[d-Coniin]-N-carbonsäure-α-naphthylester $C_{19}H_{23}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Coniin mit Di-α-naphthyl-carbonat (C., M., *C. r.* **126**, 482; *Bl.* [3] **19**, 189). — Sehr zähe Flüssigkeit. Destilliert oberhalb 300°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

[d-Coniin]-N-carbonsäure-β-naphthylester $C_{19}H_{23}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Coniin mit Di-β-naphthyl-carbonat (C., M., *C. r.* **126**, 482; *Bl.* [3] **19**, 189). — Gleicht dem α-Naphthylester.

[d-Coniin]-N-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacolkohlensäure-d-coniid $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Coniin mit Guajacolcarbonat (C., M., *C. r.* **126**, 482; *Bl.* [3] **19**, 189). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 277°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

[d-Coniin]-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{15}H_{22}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Coniin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3041). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 88°.

[d-Coniin]-N-dithiocarbonsäure $C_9H_{17}NS_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CS_2H$. *B.* Das Coniinsalz entsteht aus Coniin und Schwefelkohlenstoff (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2690) am besten in Äther (MELZER, *Ar.* **236**, 702). — Coniinsalz $C_8H_{17}N+C_9H_{17}NS_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 71—72°; sehr leicht löslich in organischen Mitteln (M.).

[d-Coniino]-essigsäure-methylester $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Coniin mit Chloressigsäure-methylester und Kaliumcarbonat (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3636). — Flüssigkeit. Kp: 244—245° (korr.). D_4^{20}: 0,9726. $[\alpha]_D^{20}$: +62,1°. — Gibt mit Benzyljodid zwei diastereoisomere [d-Coniino]-essigsäuremethylester-jodbenzylate.

[d-Coniino]-essigsäuremethylester-hydroxybenzylat, N-[Carbomethoxy-methyl]-N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd $C_{18}H_{29}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{28}O_2N\cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus [d-Coniino]-essigsäuremethylester und Benzyljodid; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Fällung der Chloroform-Lösung mit Äther, wobei die β-Verbindung zuerst ausfällt (SCHOLTZ, *B.* **37**, 3636).

Niedrigerschmelzendes Jodid, α-Jodid. Krystalle (aus Chloroform-Äther). F: 103°.

Höherschmelzendes Jodid, β-Jodid. Krystalle (aus Aceton). F: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser.

N-[2-Aminomethyl-benzyl]-d-coniin $C_{16}H_{26}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von o-Xylylen-coniiniumbromid (Syst. No. 3061) mit Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 210). — Gelbliches Öl. Kp_{25}: 215—218°.

Dibenzolsulfonylderivat $C_{28}H_{34}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$ [2]). *B.* Beim Schütteln von in verdünnter wäßriger Kalilauge suspendiertem N-[2-Aminomethyl-benzyl]-d-coniin mit Benzolsulfochlorid (SCH., *Ar.* **237**, 211). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

3.3-Di-d-coniino-phthalid $C_{24}H_{36}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{C(NC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2}{CO}>O$. Als 3.3-Di-d-coniino-phthalid wurde zeitweise Phthalsäure-di-d-coniid (S. 116) aufgefaßt. Vgl. dazu WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34** [1912], 1610.

N-Oxy-d-coniin bezw. **[d-Coniin]-N-oxyd** $C_8H_{17}ON =$

$$\begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(OH)\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot \underset{O}{\overset{}{NH}}\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3228. — *B.* Neben anderen Produkten bei mehrtägigem Stehenlassen von Coniin mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Aceton (W., *B.* **28**, 1460). — Sirup; erstarrt in Äther-Kohlendioxyd-Mischung; Kp_{10}: 103—105° (geringe Zersetzung); D^{20}: 0,9414; $[\alpha]_D^{20}$: +60° (W.). — Beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure oder bei der Destillation mit Bariumhydroxyd entsteht Coniin (W.). Das salzsaure Salz gibt mit Natriumdisulfit Coniinsulfonsäure (W.). — Hydrochlorid. Amorph. Zerfließlich (W.).

N-Chlor-d-coniin $C_8H_{16}NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NCl$. *B.* Aus Coniin durch Behandlung mit siedender Chlorkalk-Lösung (LELLMANN, *B.* **22**, 1001). — Öl. Liefert mit alkoh. Kali γ-Conicein.

N-Brom-d-coniin $C_8H_{16}NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NBr$. *B.* Beim Eintragen von Coniin in gekühlte Natriumhypobromit-Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 110). — Schweres, durchdringend riechendes Öl. Zersetzt sich rasch und sehr heftig. Mit verd. Natronlauge entstehen Tribromoxyconiin (S. 112) und γ-Conicein (H.). Durch Eintragen in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure, Erwärmen der Lösung und Behandeln mit Alkali erhält man linksdrehendes δ-Conicein (LELLMANN, *A.* **259**, 194).

N-Nitroso-d-coniin $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot NO$. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (WERTHEIM, *A.* **130**, 269). — *B.* Durch Sättigen von Coniin mit nitrosen Gasen unter Wasserkühlung (W., *A.* **123**, 158). — Blaßgelbes Öl von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack (W., *A.* **123**, 160). Destilliert zwischen 140° und 160° unter teilweiser Zersetzung; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser wieder fällbar (W., *A.* **123**, 160). — Wird durch Zink und Salzsäure zu Coniin reduziert; auch beim Erhitzen mit Natrium entsteht Coniin (W., *A.* **130**, 291). Beim Erwärmen in einer Atmosphäre von wasserfreiem Chlorwasserstoff entsteht salzsaures Coniin (W., *A.* **123**, 164). Erwärmen mit Phosphorpentoxyd führt zu Conylen (Bd. I, S. 258) (W., *A.* **123**, 170). — N-Nitroso-d-coniin ist sehr giftig (W., *A.* **123**, 160).

5-Jod-d-coniin $C_8H_{16}NI = \begin{array}{l} IHC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{array}$.

a) Präparat von Ladenburg, Adam. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Pseudoconhydrin (Syst. No. 3105) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° (L., A., *B.* **24**, 1672). — $C_8H_{16}NI + HI$. Krystallwarzen. Schmilzt bei 155° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

b) Präparat von Löffler. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Pseudoconhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 125° (L., *B.* **42**, 123). — $C_8H_{16}NI + HI$. F: 216—217°. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure d-Coniin.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 249, 252; *B.* **59**, 1788; v. BRAUN, KÜHN, GOLL, *B.* **59**, 2331.

[2]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 250.

4 oder 6-Jod-d-coniin $C_8H_{16}NI$ = $H_2C\cdot CHI\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $IHC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Pseudoconicein (S. 146) und Jodwasserstoff (LÖFFLER, *B.* 42, 123). — $C_8H_{16}NI+HI$. F: 182°. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure d-Coniin.

b) ***Linksdrehendes Coniin, l-Coniin*** $C_8H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* In optisch reiner Form erhält man l-Coniin, wenn man 2^2-Jod-l-coniin (aus l-β-Conicein) in jodwasserstoffsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* 42, 116). Das saure d-weinsaure Salz bleibt bei der Spaltung des inakt. Coniins in der Mutterlauge und liefert dann mit Alkali ein optisch fast völlig reines l-Coniin (LADENBURG, *A.* 247, 86; A., *B.* 35, 1333). l-Coniin entsteht ferner beim Erhitzen von α-Conicein (S. 152) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor auf 200° (A. W. HOFMANN, *B.* 18, 12) (wahrscheinlich nicht optisch rein; vgl. auch AHRENS, *B.* 35, 1334). — Wie d-Coniin riechende Flüssigkeit. Kp: 166° (A.), 166—166,5° (Lö., F.). D_4^{19}: 0,845; $[\alpha]_D^{19}$: —15,6° (Lö., F.). — Physiologische Wirkung: ALBAHARY, LÖFFLER, *C. r.* 147, 998. — $C_8H_{17}N+HCl$ (A.). Nadeln. F: 220—221° (Lö., F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (A.). — $C_8H_{17}N+HBr$. Nadeln. F: 205° (A.). — $C_8H_{17}N+HI$. Nadeln. F: 145—146° (A.). — $C_8H_{17}N+HNO_3$. Nadeln. F: 82—83° (A.). — $C_8H_{17}N+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. F: 59°; ziemlich leicht löslich in Wasser (A.). — $2C_8H_{17}N+2HCl+PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 160°; ziemlich leicht löslich in Wasser (A.). — Saures Salz der l-Weinsäure. Krystalle. F: 56° (Lö., F.).

N-Methyl-l-coniin $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_3$. *V. und Darst.* Findet sich in linksdrehenden Rückständen der Coniinherstellung aus Schierling und wird aus diesen nach Entfernung der sekundären Basen als N-Nitrosoverbindungen durch fraktionierte Krystallisation der Hydrobromide aus Alkohol abgeschieden (AHRENS, *B.* 35, 1330). — Nach Coniin riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 175,6°. D_{20}^{20}: 0,8349. $[\alpha]_D^{20}$: —81,9°. — $C_9H_{19}N+HCl$. Nadeln. F: 191—192°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{19}N+HBr$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 189—190°. $[\alpha]_D^{20}$: —21,1° (Wasser; p = 19). — $C_9H_{19}N+HI$. Blättchen. F: 147°. — $C_9H_{19}N+HCl+AuCl_3$. Blättchen. F: 77—78°. — $C_9H_{19}N+HCl+3HgCl_2$. Krystalle. F: 152—153°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Krystallwarzen. F: 153—154°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 121—122°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser.

2^2-Chlor-l-coniin $C_8H_{16}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Das salzsaure Salz wird erhalten, wenn man jodwasserstoffsaures 2^2-Jod-l-coniin (aus Conhydrin) in wäßr. Lösung mit Silberchlorid kocht (A. W. HOFMANN, *B.* 18, 21); es entsteht ferner beim Erhitzen von l-β-Conicein oder von linksdrehendem Iso-[2-propenyl-piperidin] mit kaltgesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* 42, 938). — Das salzsaure Salz gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge l-β-Conicein, linksdrehendes Iso-[2-propenyl-piperidin] und bicyclische Basen (L., T.). Setzt man das salzsaure Salz mit Silberacetat um und erwärmt die erhaltene Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung, so erhält man neben linksdrehendem Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 64°) eine Verbindung, die beim Kochen mit 30%iger Kalilauge rechtsdrehendes Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 84—85°) liefert (L., T.). — $C_8H_{16}NCl+HCl$ (H.). Nadeln (aus Alkohol). F: 199°; fast unlöslich in absol. Aceton (L., T.). — $2C_8H_{16}NCl+2HCl+PtCl_4$ (H.). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210—211° (L., T.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.).

2^2-Brom-l-coniin $C_8H_{16}NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. Sterisch uneinheitlich. — *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht durch 8-stdg. Erhitzen von Conhydrin mit 6 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 125—130° (LÖFFLER, *B.* 42, 950; vgl. L., KIRSCHNER, *B.* 38, 3339); es liefert mit Kaliumcarbonat die freie Base (L., K.). — Gelbliches, ziemlich dickes Öl von charakteristischem Geruch; löslich in Wasser, Alkohol und Äther; reizt die Schleimhäute und ruft auf der Haut Rötung und Brennen hervor (L., K.). — Beim Eintragen einer Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes in warme konzentrierte Kalilauge erhält man ein Gemisch von rechtsdrehendem 2-Methyl-conidin (S. 151) und linksdrehendem Iso-[2-methyl-conidin] (L.). — $C_8H_{16}NBr+HBr$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 183—185° L., K.). — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. F: 182° (Zers.) (L., K.).

2^2-Jod-l-coniin $C_8H_{16}NI = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. Sterisch nicht einheitlich. — *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch 8-stdg. Erhitzen von l-β-Conicein oder von linksdrehendem Iso-[2-propenyl-piperidin] mit kaltgesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 100° (LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* 42, 936); ferner durch mehrstündiges Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr

auf ca. 145° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 21; Lö., T., *B.* **42**, 943). — Flüssigkeit. Wird durch Zink und Salzsäure (H.; LELLMANN, *A.* **259**, 204) oder in jodwasserstoffsaurer Lösung durch Zinkstaub (Lö., FRIEDRICH, *B.* **42**, 116) zu l-Coniin reduziert. Bei der Einw. von heißer Natronlauge entsteht ein Gemisch von rechtsdrehendem 2-Methyl-conidin und linksdrehendem Iso-[2-methyl-conidin] (Lö., *B.* **42**, 948; vgl. LE., *A.* **259**, 200). Schüttelt man das jodwasserstoffsaure Salz in heißer wäßriger Lösung mit Silberacetat und erwärmt die Lösung dann mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch zweier diastereomerer Methyl-α-pipecolyl-carbinole (Syst. No. 3105) (Lö., T.). — $C_8H_{16}NI + HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (H.). — $C_8H_{16}NI + HI$. Nadeln. F: 195—198° (Lö., T., *B.* **42**, 936). Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.), sehr leicht in siedendem Alkohol (Lö., T.). — $2C_8H_{16}NI + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Schwer löslich (H.).

c) ***Inaktives Coniin, dl-Coniin*** $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$. *B.* Durch Reduktion von γ-Conicein mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, MÜLLER, *B.* **23**, 684) oder mit Natrium und Alkohol (WOLFFENSTEIN, *B.* **29**, 1956). Durch Reduktion von 2-Propyl-pyridin mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 280—300° (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 831) oder mit Natrium und Alkohol (LADENBURG, *B.* **40**, 3735). Bei der Reduktion von 2-Propenyl-pyridin (Syst. No. 3061) mit Natrium und Alkohol (LA., *B.* **19**, 440; *A.* **247**, 80). Man erhitzt Methyl-α-picolyl-carbinol mit rauchender Salzsäure auf ca. 180° und reduziert das erhaltene Basengemisch mit Natrium und Alkohol (LA., *B.* **39**, 2489; LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 104). Bei der Reduktion von Äthyl-α-pyridyl-keton mit Natrium und Alkohol (ENGLER, BAUER, *B.* **24**, 2533; **27**, 1775). — Wie d-Coniin riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 166°; D^{20}: 0,8447 (W., *B.* **29**, 1957). n_D^{15}: 1,4581 (LA., *B.* **28**, 165). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 2,35 Tle. (LA., *B.* **32**, 1823), bei 19,5° 1,93 Tle. dl-Coniin (LA., *B.* **28**, 165). Läßt sich durch Überführung in saures d-Tartrat und fraktionierte Krystallisation des aus dem flüssigen Anteil hergestellten Cadmiumjodid-Doppelsalzes in die optischen Komponenten spalten (LA., *A.* **247**, 85). — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub destilliert 2-Propyl-pyridin (LA., *A.* **247**, 82). — Die physiologische Wirkung gleicht der des d-Coniins (KRONECKER, *B.* **17**, 831; FALCK, *A.* **247**, 83). — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 213° (LE., MÜ.). — $2C_8H_{17}N + 2HI + CdI_2$. Krystalle. F: 117—118° (LA., *B.* **19**, 440; *A.* **247**, 82). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Tafeln. Monoklin prismatisch (MILCH, *B.* **27**, 860; FRIEDLÄNDER, *B.* **29**, 1958; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 717). F: 160° (LA., *B.* **26**, 855; **27**, 859; W., *B.* **29**, 1957). 100 Tle. Alkohol-Äther (1 Tl. Alkohol + 2 Tle. Äther) lösen bei 21° 0,031 Tle. (W.).

N-Brom-dl-coniin $C_8H_{16}NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NBr$. *B.* Aus dl-Coniin durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 105). — Hellgelbes Öl. — Durch Eintragen in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure, Erhitzen der Lösung auf 140° und Behandeln mit Alkali erhält man inakt. δ-Conicein.

2²-Brom-dl-coniin $C_8H_{16}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$. *B.* Aus inakt. Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°) durch Erhitzen mit 5 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor auf 140—150° im Rohr (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3338) oder mit 8 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 125—130° (Lö., *B.* **42**, 956). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L., K.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 135—136° (L., K.). — $C_8H_{16}NBr + HBr$. Nadeln (aus Alkohol-Äther); F: 148—150° (L., K.).

2²-Jod-dl-coniin $C_8H_{16}NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 140° entstehen 2 diasteroisomere 2²-Jod-dl-coniine, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer jodwasserstoffsauren Salze in Wasser trennen lassen (LÖFFLER, *B.* **37**, 1888). — Beide Basen sind Öle; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

a) Schwerer lösliches Hydrojodid $C_8H_{16}NI + HI$. Nadeln. F: 163°. Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge ein inakt. 2-Methyl-conidin (S. 152).

b) Leichter lösliches Hydrojodid $C_8H_{16}NI + HI$. Nadeln. F: 161°. Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge ein vom obigen verschiedenes inakt. 2-Methyl-conidin (S. 152).

2. ***β-Propyl-pentamethylenimin, 3-Propyl-piperidin, β-Propyl-piperidin***

$$C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}.$$

a) ***Inaktives 3-Propyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_9NH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem [ε-Chlor-β-propyl-n-amyl]-amin (Bd. IV, S. 197) mit Natronlauge im Rohr auf dem Wasserbad (GRANGER, *B.* **28**, 1203). — Flüssig. Riecht ähnlich wie Coniin, aber nicht so stark und mehr senfölartig; Kp_{758}: 174°; D_4^{25}: 0,8475; 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 80 Tln. Wasser (G., *B.* **30**, 1060). — Bräunt sich an der Luft und bildet mit Salzsäuredampf Nebel (G., *B.* **30**, 1060). Ist weniger giftig als Coniin (EHRLICH, *B.* **30**,

1060; vgl. a. R. WOLFFENSTEIN, E. WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2410). — $C_8H_{17}N + HCl$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Aceton). F: 127—129°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G., *B.* **30**, 1060). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 95—98° (G., *B.* **30**, 1061). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 94° (bei langsamem Erhitzen), 134° (bei raschem Erhitzen) (G., *B.* **28**, 1204). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 121,5° (G., *B.* **28**, 1204).

Inakt. 3 - Propyl - piperidin - thiocarbonsäure - (1) - anilid $C_{15}H_{22}N_2S$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. 3-Propyl-piperidin mit Phenylsenföl (G., *B.* **30**, 1061). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90,5°.

b) ***Rechtsdrehendes 3-Propyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* Aus inaktivem 3-Propyl-piperidin durch Spaltung mit l-Weinsäure (G., *B.* **30**, 1063). — Öl. α_D^{16}: +5,9° (l = 1 dm). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 147°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — l-Tartrat $C_8H_{17}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Säulen oder Tafeln (aus Wasser). F: 158°.

c) ***Linksdrehendes 3-Propyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* Aus inaktivem 3-Propyl-piperidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (G., *B.* **30**, 1062). — Öl. $Kp_{752,5}$: 174°. D_4^{19}: 0,8517. $[\alpha]_D^{16}$: —6,6°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 147°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — d-Tartrat $C_8H_{17}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 161°.

3. ***γ-Propyl-pentamethylenimin, 4-Propyl-piperidin, γ-Propyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Propenyl-pyridin mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (AHRENS, *B.* **38**, 159). — Stark wie Coniin riechende Flüssigkeit. Kp: 178—180°. — Hydrochlorid. Luftbeständige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle. Verkohlt beim Erhitzen.

4. ***α-Isopropyl-pentamethylenimin, 2-Isopropyl-piperidin, α-Isopropyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$.

a) ***Inaktives 2-Isopropyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_9NH$. *B.* Beim Behandeln von α-Isopropyl-pyridin mit Natrium in heißem absolutem Alkohol (A. LADENBURG, *A.* **247**, 73). Aus Dimethyl-α-pyridyl-carbinol durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol, neben Dimethyl-α-piperidyl-carbinol (SOBECKI, *B.* **41**, 4105). — Flüssigkeit. Kp: 162° (korr.) (S.). D°: 0,8668 (L.), 0,8651 (S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in heißem (L.). Dielektr.-Konst. bei 22°: 2,95 (λ = ca. 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). — Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung entsteht das [2-Isopropyl-piperidin]-Salz der 2-Isopropyl-piperidin-dithiocarbonsäure-(1) (L.). — $C_8H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Rhombisch bipyramidal (HJORTDAHL, *A.* **247**, 74; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 718). F: 210° (L.), 216° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser (L.). — Hydrobromid. Krystalle. F: 233° (L.). — Hydrojodid. Blätter (aus Benzol). F: 243° (L.). — Cadmiumjodid-Doppelsalz. Nadeln, die allmählich in Prismen übergehen. Monoklin prismatisch (HJ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 718). F: 133° (L.). — Chloroaurat. F: 123—124° (S.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Monoklin prismatisch (HJ.; LIWEH, *Z. Kr.* **17**, 388; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 719). Schmilzt unter Zersetzung bei 193—193,5° (L.), 215—216° (S.). Unlöslich in Alkohol-Äther (L.), leicht löslich in Wasser (S.). — Pikrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137—138°; leicht löslich in starkem Alkohol (S.).

Inakt. 1-Methyl-2-isopropyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus inakt. 2-Isopropyl-piperidin und Methyljodid in Methanol (LADENBURG, *A.* **247**, 77). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 165—167°. D°: 0,8593. — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Blätter (aus Salzsäure). F: 131°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Alkohol-Äther. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol). F: 149°.

Inakt. 2 - Isopropyl - piperidin - dithiocarbonsäure - (1) $C_9H_{17}NS_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CS_2H)\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. — [2-Isopropyl-piperidin]-Salz $C_8H_{17}N + C_9H_{17}NS_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf inakt. 2-Isopropyl-piperidin in alkoh. Lösung (L., *A.* **247**, 77). Krystallmasse (aus verd. Alkohol). F: 105°.

b) ***Linksdrehendes 2-Isopropyl-piperidin.*** *B.* Aus inaktivem 2-Isopropyl-piperidin durch Spaltung mit d-Weinsäure in wäßr. Lösung (SOBECKI, *B.* **41**, 4106). — Kp: 161,5° (korr.). D^{19}: 0,8503. $[\alpha]_D$: —13,1°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 232°. — Chloroplatinat. F: 213—214°. — Saures d-Tartrat. Krystalle. F: 51,5—52,5°.

5. ***β-Isopropyl-pentamethylenimin, 3-Isopropyl-piperidin, β-Isopropyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$

1-Methyl-3-isopropyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$ und **1-Äthyl-3-isopropyl-piperidin** $C_{10}H_{21}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2 \end{array}$. Für die von LADENBURG, *A.* **304**, 71, 85 so formulierten Verbindungen wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 110 die Konstitution von 1-Alkyl-2-methyl-3-äthyl-piperidinen bewiesen. Sie sind als solche unter No. 7 aufgeführt.

6. ***γ-Isopropyl-pentamethylenimin, 4-Isopropyl-piperidin, γ-Isopropyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2 \\ H_2C——NH——CH_2 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von γ-Isopropyl-pyridin mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* **247**, 79). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 168—171°. Raucht an der Luft. Ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders in kaltem. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen. F: 172°. Schwer löslich in Wasser.

7. ***α-Methyl-β-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-3-äthyl-piperidin, α-Methyl-β-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *A.* **409** [1915], 110. — *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von 1.2-Dimethyl-3-vinyl-piperidin (S. 148) mit Zinn und Salzsäure (LADENBURG, BRANDT, *A.* **304**, 85). — Leicht bewegliche, nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp_{743}: 175—180°; D^{18}: 0,8494; schwer löslich in Wasser (L., B.). — $C_9H_{19}N + HCl + 5HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser) (L., B.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 125—128°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (L., B.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blätter (aus Alkohol). F: 154—155° (L., B.). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 162—163° (L., B.).

2-Methyl-1.3-diäthyl-piperidin $C_{10}H_{21}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *A.* **409** [1915], 110. — *B.* Durch Erhitzen von 1-Äthyl-2-methyl-3-vinyl-piperidin (S. 148) mit Zinn und Salzsäure (L., ROSENZWEIG, *A.* **304**, 71). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von Coniingeruch. K_{743}: 187—192°. $D_{4\,vac}^{0}$: 0,8819; $D_{4\,vac}^{77}$: 0,8517; unlöslich in Wasser (L., R.). — $C_{10}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 73—74° (L., R.). — $C_{10}H_{21}N + HCl + 5HgCl_2$. Graurote Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Zersetzt sich bei 130° (L., R.). — Pikrat $C_{10}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 117° (L., R.).

8. ***α-Methyl-γ-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-4-äthyl-piperidin, α-Methyl-γ-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C——NH——CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-4-äthyl-pyridin mit Natrium und absol. Alkohol (LADENBURG, SCHULTZ, *A.* **247**, 96). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 155—160°. D^0: 0,8515; D^{20}: 0,8389. — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt gegen 213°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9. ***α-Methyl-β'-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-5-äthyl-piperidin, α-Methyl-β'-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$.

a) ***Kopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$.

α) ***Inaktives Kopellidin, dl-Kopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* Entsteht neben Isokopellidin (LEVY, WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2270) und 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin (S. 148) (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3929) beim Behandeln von 2-Methyl-

5-äthyl-pyridin (Syst. No. 3054) mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (LADENBURG, DÜRKOPF, *A.* **247**, 90). Aus 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor auf ca. 220° (KOE., B., IBELE, *B.* **40**, 3207). Durch Reduktion von 2-Methyl-5-[α-oxy-äthyl]-pyridin (Syst. No. 3111) mit Natrium und Alkohol (KNUDSEN, *B.* **28**, 1764). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 162° bis 162,5° (LE., W., *B.* **29**, 1960). D°: 0,8653; D^{15}: 0,8546 (LA., D.); D^{18}: 0,8362 (LE., W., *B.* **29**, 1960). Schwer löslich in Wasser (LA., D.). Wird durch d-Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten zerlegt (LE., W., *B.* **28**, 2271). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd entsteht Kopellidin-N-oxyd (LE., *B.* **28**, 2273; vgl. HAASE, W., *B.* **37**, 3228). — Ist weniger giftig als Coniin (LA., D.). — $C_8H_{17}N + HCl$. Krystalle. F: 171° (LA., D.), 173° (LE., W., *B.* **28**, 2270; **29**, 1960). Leicht löslich in Wasser (LA., D.), sehr schwer in Aceton (LE., W., *B.* **28**, 2271). — $C_8H_{17}N + HBr$. Nadeln. F: 165° (LA., D.), 169° (LE., W., *B.* **28**, 2270; **29**, 1960), 175° (KOE., B.). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$ (bei 85°). Gelbe Säulen. F: 104° (LA., D.), 105° (LE., W., *B.* **28**, 2270; **29**, 1960). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln. F: 145—147°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol-Äther (LA., D.).

dl-Kopellidin-N-oxyd $C_8H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-dl-kopellidin, s. u.

N-Methyl-dl-kopellidin $C_9H_{19}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht neben N.N-Dimethyl-dl-kopellidiniumjodid aus Kopellidin und Methyljodid in Methanol; man zersetzt es durch Destillation mit Natronlauge (LADENBURG, DÜRKOPF, *A.* **247**, 92). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 164—165°. D°: 0,8519; D^{13}: 0,8440. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{19}N + HBr$. Krystallinisch. F: 151°. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: 162°.

N.N-Dimethyl-dl-kopellidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* des Jodids s. im vorangehenden Artikel. — Die aus dem Jodid durch Schütteln mit Silberoxyd erhältliche Lösung der freien Base gibt beim Destillieren des-Dimethylkopellidin (Bd. IV, S. 226) (L., D., *A.* **247**, 94). — Jodid $C_{10}H_{22}N\cdot I$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 267—268° (L., D.). — $C_{10}H_{22}N\cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 108°; schwer löslich in Wasser (L., D.). — $2C_{10}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Oktaeder (aus verdünnter alkoholischer Salzsäure). Verkohlt bei 245°, ohne zu schmelzen (L., D.).

N-Acetyl-dl-kopellidin $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Kopellidin und Essigsäureanhydrid bei 160° (L., D., *A.* **247**, 92). — Flüssig. Kp: 254°. D°: 0,9787; D^{21}: 0,9660.

N-Benzoyl-dl-kopellidin $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Kopellidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2429). — Öl.

N-Oxy-dl-kopellidin bezw. **dl-Kopellidin-N-oxyd** $C_8H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot OH$ bezw. $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N{<}^{H}_{O}$. Zur Konstitution vgl. HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3228. — *B.* Durch Stehenlassen von Kopellidin mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung in Gegenwart von Aceton (LEVY, *B.* **28**, 2273). — Öl. Kp_{10}: 111—113°; D^{21}: 0,9367 (L.). — Wirkt stark reduzierend (L.). Wird bei kurzem Erwärmen mit Zink und Salzsäure in Kopellidin zurückverwandelt (L.). Beim Aufbewahren des Hydrochlorids mit Natriumdisulfit-Lösung entsteht Kopellidinsulfonsäure (Syst. No. 3378) (L.). — Hydrochlorid. F: 128° (L.).

N-Benzolsulfonyl-dl-kopellidin $C_{14}H_{21}O_2NS = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von dl-Kopellidin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2429). — Schweres Öl.

N-Amino-dl-kopellidin $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot NH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von nicht näher beschriebenem N-Nitroso-kopellidin (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 579). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 205°.

β) ***Rechtsdrehendes Kopellidin, d-Kopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* Aus inaktivem Kopellidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (LEVY, WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2271). — Wie Coniin riechendes Öl. Kp_{759}: 162,2—162,5° (L., W., *B.* **28**, 2271); Kp: 161,8° (MARCUSE, W., *B.* **34**, 2430). D^{15}: 0,8375 (L., W., *B.* **29**, 1960). $[\alpha]_D$: +36,9° (L., W., *B.* **29**, 1960), +34,5° (M., W.). — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 215° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). — Hydrobromid. F: 216° (L., W., *B.* **29**, 1960). — Chloroaurat. F: 89° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). — Saures d-Tartrat. F: 61° (L., W., *B.* **29**, 1960).

d-Kopellidin-N-carbonsäure-anilid $C_{15}H_{22}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf d-Kopellidin in Benzol (M., W., *B.* **34**, 2430). — Krystalle (aus Benzol). F: 97—98°.

γ) ***Linksdrehendes Kopellidin, l-Kopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* Man behandelt inakt. Kopellidin mit d-Weinsäure in konzentrierter wäßriger Lösung, filtriert von saurem d-Kopellidin-d-tartrat ab und zerlegt das sirupöse l-Kopellidin-d-tartrat (L., W., *B.* **28**, 2271). — Kp_{762}: 162—164°; D^{19}: 0,8347 (L., W., *B.* **29**, 1960). Optisch nicht rein erhalten (vgl. L., W., *B.* **28**, 2271; **29**, 1960). — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 170—171° (L., W., *B.* **28**, 2272).

b) ***Isokopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$.

α) ***Inakt. Isokopellidin, dl-Isokopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* s. o. bei Kopellidin. — Kp_{763}: 162—164°; D^{21}: 0,8484 (LEVY, WOLFFENSTEIN, *B.* **29**, 1960). Das in Aceton äußerst leicht lösliche Hydrochlorid kann im Vakuumexsiccator in Krystallen erhalten werden, die aber an der Luft sofort zerfließen (L., W., *B.* **28**, 2270; **29**, 1959). — $C_8H_{17}N + HBr$. F: 108—114° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). In Aceton viel leichter löslich als dl-Kopellidin-hydrobromid (L., W., *B.* **28**, 2271). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 75—85° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960).

N-Benzoyl-dl-isokopellidin $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Isokopellidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2429). — Öl.

dl-Isokopellidin-N-carbonsäure-anilid $C_{15}H_{22}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Die von MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2429 unter dieser Formel beschriebene Verbindung dürfte Diphenylharnstoff gewesen sein (Beilstein-Redaktion).

N-Benzolsulfonyl-dl-isokopellidin $C_{14}H_{21}O_2NS = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isokopellidin und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (M., W., *B.* **34**, 2429). — F: 66°.

β) ***Rechtsdrehendes Isokopellidin, d-Isokopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* Aus inaktivem Isokopellidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (L., W., *B.* **28**, 2271; **29**, 1960). — Kp_{770}: 163—166°; D^{18}: 0,8500 (L., W., *B.* **29**, 1960). Optisch nicht rein erhalten (vgl. L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). Gibt ein zerfließliches Hydrochlorid (L., W., *B.* **28**, 2272) und ein sirupöses saures d-Tartrat (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960).

γ) ***Linksdrehendes Isokopellidin, l-Isokopellidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* Aus inaktivem Isokopellidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). — Riecht wie Coniin (L., W., *B.* **28**, 2272). Kp_{776}: 162,2—162,5° (L., W., *B.* **29**, 1960). D^{17}: 0,8435 (L., W., *B.* **29**, 1960). $[\alpha]_D$: —57° (L., W., *B.* **29**, 1960). Bildet ein zerfließliches Hydrochlorid (L., W., *B.* **28**, 2272). — Hydrobromid. F: 113—115° (L., W., *B.* **28**, 2272; *B.* **29**, 1960). — Chloroaurat. F: 115° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960). — Saures d-Tartrat. F: 61—62° (L., W., *B.* **28**, 2272; **29**, 1960).

c) Derivate des ***2-Methyl-5-äthyl-piperidins*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$, von denen es unbestimmt ist, ob sie sterisch dem Kopellidin oder dem Isokopellidin entsprechen.

eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidin $C_8H_{15}NBr_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_7Br_2N$. Das Hydrobromid entsteht durch Einw. von Brom auf 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin-hydrobromid in Chloroform-Lösung (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3931). — Farbloses, etwas campherähnlich riechendes Öl. Verflüchtigt sich beim Aufbewahren an der Luft (K., B.). Leicht löslich in Äther und Benzol (K., B.). — Liefert beim Erhitzen in Benzol auf 100—120° neben seinem Hydrobromid (K., B.) in geringer Menge 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (K., *B.* **40**, 3209); in größerer Menge bildet sich dieses aus dem Hydrobromid des eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidins beim Schmelzen, beim Erwärmen mit Silberacetat und Essigsäure oder beim Kochen mit geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig evtl. bei Gegenwart von Brom (K.). Ist in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat ziemlich beständig (K., B.). Gibt bei der Reduktion des Hydrobromids mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin (K., B.). Durch Kochen mit Wasser entsteht eso-Dioxy-2-methyl-5-äthyl-piperidin (Syst. No. 3131) (K.). — $C_8H_{15}NBr_2 + HBr$. Nadeln (aus Chloroform + Essigester). F: 187° (Zers.) (K., B.).

1-Nitroso-eso-dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidin $C_8H_{14}ON_2Br_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_6Br_2N\cdot NO$. *B.* Aus dem Hydrobromid des eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidins durch Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3930; K., *B.* **40**, 3208). — Krystalle (aus Benzol und Äther). F: 107—108° (K.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin (K., B.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad das Hydrobromid des eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidins (K.).

10. ***α-Methyl-α'-äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-äthyl-piperidin, α-Methyl-α'-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) ***Niedrigersiedendes 2-Methyl-6-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$.

α) ***Inaktive Form.*** *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren Iso-[2-methyl-6-äthyl-piperidin] (s. u.) bei der Reduktion von 2-Methyl-6-äthyl-pyridin mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (Löffler, Thiel, *B.* **42**, 138; vgl. Ladenburg, Schultz, *A.* **247**, 95); man trennt die Basen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride in Aceton (Lö., Th.). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 151—151,5° (korr.); $D^{14,5}$: 0,8306 (Lö., Th.). — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 253,5—254° (Th., Dissert. [Breslau 1908], S. 65, 72). Schwerer löslich in Aceton als das Hydrochlorid der Iso-Verbindung (Lö., Th.). — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: ca. 134° (Lö., Th.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 188—190°; sehr leicht löslich in Wasser (Lö., Th.). — Pikrat $C_8H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: ca 135° (Lö., Th.).

β) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Aus dem inakt. 2-Methyl-6-äthyl-piperidin durch Spaltung mit d-Weinsäure (Lö., Th., *B.* **42**, 139). — Flüssigkeit. D: 0,833. $[\alpha]_D^{17,5}$: +14°. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Blätter. F: 133,5—134,5°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 204—206° (Zers.). — Saures d-Tartrat. Krystalle. F: 58—59°. Schwerer löslich als das saure d-Tartrat der linksdrehenden Form.

γ) ***Linksdrehende Form.*** *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form; man scheidet aus der Mutterlauge die freie Base ab und reinigt sie über das saure l-Tartrat (Lö., Th., *B.* **42**, 140). — $[\alpha]_D^{17}$: —14,1°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 287—288°.

b) ***Höhersiedendes 2-Methyl-6-äthyl-piperidin, Iso-[2-methyl-6-äthyl-piperidin]*** $C_8H_{17}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$. *B.* s. o. beim inaktiven Diastereoisomeren. — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 157—157,7°; $D^{14,5}$: 0,8450 (Lö., Th., *B.* **42**, 140; Th., Dissertation [Breslau 1908], S. 73). — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 171,5° bis 172,5°; leichter löslich in Aceton als das Hydrochlorid des inakt. Diastereoisomeren. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 196—197°. — Pikrat. Tafeln. F: 101,5—102°.

11. ***γ-Methyl-β-äthyl-pentamethylenimin, 4-Methyl-3-äthyl-piperidin, γ-Methyl-β-äthyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH_2 \end{array}$. *B.* Entsteht neben 4-Methyl-3-äthyl-tetrahydropyridin (Koenigs, Bernhart, *B.* **38**, 3044) bei der Reduktion von β-Kollidin (Syst. No. 3054) mit Natrium in absol. Alkohol (Oechsner de Coninck, *Bl.* [2] **42**, 122). — Flüssigkeit. Kp: 175—180° (?) (Oe. de C.). Löslich in Äther (K., B.). — Ist in eiskalter verdünnter Schwefelsäure gegen Permanganat beständig (K., B.). Gibt mit Brom in Chloroform-Lösung ein Perbromid, aus dem die Base leicht regeneriert wird (K., B.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 126—128° (K., B.). — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure), Blätter (aus absol. Alkohol). F: 207° (Zers.) (K., B.). — Oxalat $2C_8H_{17}N + C_2H_2O_4$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 185—187° (K., B.). Spurenweise löslich in siedendem Essigester.

x.x-Dibrom-4-methyl-3-äthyl-piperidin $C_8H_{15}NBr_2 = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_7Br_2N$ (über sterische Zugehörigkeit zur vorangehenden Verbindung ist nichts bekannt). *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Methyl-3-äthyl-tetrahydropyridin-hydrobromid (S. 149) beim Behandeln mit Brom in Chloroform (K., B., *B.* **38**, 3047). — Campherähnlich riechendes Harz (durch Verdunsten der wasserfreien ätherischen Lösung). Schwer löslich in Wasser. — Bei vorsichtiger Reduktion des Hydrobromids mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure erhält man 4-Methyl-3-äthyl-tetrahydropyridin. Das Hydrobromid gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure ein Nitrosoderivat [Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Äther + Ligroin). F: 107—108°]. — $C_8H_{15}NBr_2 + HBr$. Nadeln (aus Chloroform + Essigester). F: 163—164° (Zers.).

12. ***α.α.γ-Trimethyl-pentamethylenimin, 2.2.4-Trimethyl-piperidin, α.α.γ-Trimethyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-tetrahydropyridin (Syst. No. 3366) durch Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol, neben anderen Produkten (Issoglio, *C.* **1908** II, 1444). — Flüssigkeit. Kp: 148°; D^{15}: 0,832; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Iss.). Färbt sich an der Luft gelb (Iss.). Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat einen blauen, mit Eisenchlorid einen roten, mit Nesslers Reagens einen weißen Niederschlag (Iss.). Nachweisreaktionen zur Unterscheidung von Coniin und verwandten Alkaloiden: Dilling, *C.* **1909** II, 1351. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 135° (Iss.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 215—216° (Zers.) (Iss.).

1.1.2.2.4-Pentamethyl-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = \frac{H_2C—CH(CH_3)—CH_2}{H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3)_2}$. — Jodid $C_{10}H_{22}N \cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2.4-Trimethyl-piperidin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Iss., *C.* **1908** II, 1444). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 266° (Zers.).

13. *α.α.α'-Trimethyl-pentamethylenimin, 2.2.6-Trimethyl-piperidin.*

α.α.α'-Trimethyl-piperidin $C_8H_{17}N = \frac{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2}{CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2}$.

4-Brom-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{16}NBr = \frac{H_2C \cdot CHBr \cdot CH_2}{CH_3 \cdot HC—NH—C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erhitzen der α- oder β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins (Syst. No. 3105) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,8) im Rohr auf 150° (Pauly, Harries, *B.* **31**, 667). — Krystallmasse. F: 16°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_{16}NBr + HBr$. Prismen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 7 Tln. Wasser von 100°. — Pikrat $C_8H_{16}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 188—190°.

4-Jod-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{16}NI = \frac{H_2C \cdot CHI \cdot CH_2}{CH_3 \cdot HC—NH—C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrojodids von 2.2.6-Trimethyl-$\Delta^{3 \text{ oder } 4}$-piperidein (S. 149) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (E. Fischer, *B.* **17**, 1796). Beim Erhitzen von 1 Tl. der α- oder β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins (Syst. No. 3105) mit 4 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (Pauly, Harries, *B.* **31**, 667). — Rechteckige Prismen (aus Äther). F: 60° (F.), 61° (P., H.). Fast unlöslich in Wasser (F.). Setzt sich mit mandelsaurem Silber zu mandelsaurem 2.2.6-Trimethyl-$\Delta^{3 \text{ oder } 4}$-piperidein und Silberjodid um (P., H.). — $C_8H_{16}NI + HI$ (F.). 1 Tl. löst sich in 18—20 Tln. siedendem Wasser (P., H.).

14. *α.β.β-Trimethyl-pentamethylenimin (?), 2.3.3-Trimethyl-piperidin (?),*

α.β.β-Trimethyl-piperidin (?) $C_8H_{17}N = \frac{H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3}$ (?)[1]. Einheitlichkeit ist fraglich (Wallach, Gilbert, *A.* **319**, 83). — *B.* Aus 2.3.3-Trimethyl-dihydropyridin(?) (S. 179) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Wallach, Gilbert, *A.* **319**, 79). — Kp: 166°; D^{19}: 0,859; n_D: 1,4596 (W., G.). — Bei erschöpfender Methylierung erhält man die Jodide zweier 1.1.2.3.3-Pentamethyl-piperidiniumhydroxyde(?) (W., G.). Analog entstehen bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Bromcyan, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zwei 2.3.3-Trimethyl-piperidin-thiocarbonsäure-(1)-amide (?) (W., G.). — Pharmakologische Wirkung: Jacobj, *C.* **1903** I, 1092. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. F: 118° (W., G.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 173° (Zers.) (W., G.).

1.1.2.3.3-Pentamethyl-piperidiniumhydroxyd (?), dessen Jodid bei 238° schmilzt $C_{10}H_{23}ON = \frac{H_2C——CH_2——C(CH_3)_2}{H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_3}$ (?). *B.* Das Jodid entsteht neben dem bei 159° bis 160° schmelzenden Jodid bei erschöpfender Methylierung von 2.3.3-Trimethyl-piperidin(?); man trennt die Jodide durch fraktioniertes Fällen mit Äther und setzt mit Silberoxyd um (W., G., *A.* **319**, 84, 86). — Liefert bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Wasser eine tertiäre Base $C_{10}H_{21}N$ (Kp: 167—169°), deren Jodmethylat bei 231° schmilzt. — Jodid $C_{10}H_{22}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $C_{10}H_{22}N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 105°.

1.1.2.3.3-Pentamethyl-piperidiniumhydroxyd (?), dessen Jodid bei 159—160° schmilzt $C_{10}H_{23}ON = \frac{H_2C——CH_2——C(CH_3)_2}{H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_3}$ (?). *B.* s. o. bei der isomeren Verbindung. — Liefert bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Wasser ein Gemisch von tertiären Basen $C_{10}H_{21}N$ (Kp: 171—173°), deren Jodmethylate bei 217° und 201° schmelzen (W., G., *A.* **319**, 86). — Jodid $C_{10}H_{22}N \cdot I$. Nadeln. F: 159—160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{22}N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 99°.

---

[1]) Die von Wallach, Gilbert gleichfalls in Erwägung gezogene Formulierung als 2.2.6-Trimethyl-piperidin $\frac{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2}{CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2}$ kommt auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichten Arbeit von Gough, King, *Soc.* **1928**, 2444 nicht mehr in Betracht (Beilstein-Redaktion).

2.3.3 - Trimethyl - piperidin - thiocarbonsäure - (1) - amid (?) vom Schmelzpunkt 171—172° $C_9H_{18}N_2S = \frac{H_2C\text{——}CH_2\text{——}C(CH_3)_2}{H_2C\cdot N(CS\cdot NH_2)\cdot CH\cdot CH_3}$ (?). *B.* Entsteht neben der bei 154—155° schmelzenden Verbindung (s. u.) bei aufeinanderfolgender Behandlung von 2.3.3-Trimethyl-piperidin(?) mit Bromcyan, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; man trennt die Amide durch Krystallisation aus Wasser (W., G., *A.* **319**, 83). — Blätter. F: 171—172°. Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.

2.3.3 - Trimethyl - piperidin - thiocarbonsäure - (1) - amid (?) vom Schmelzpunkt 154—155° $C_9H_{18}N_2S = \frac{H_2C\text{——}CH_2\text{——}C(CH_3)_2}{H_2C\cdot N(CS\cdot NH_2)\cdot CH\cdot CH_3}$ (?). *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. F: 154—155° (W., G., *A.* **319**, 84).

1-Nitroso-2.3.3-trimethyl-piperidin (?) $C_8H_{16}ON_2 = \frac{H_2C\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)_2}{H_2C\cdot N(NO)\cdot CH\cdot CH_3}$ (?). *B.* Man führt 2.3.3-Trimethyl-piperidin(?) in das saure Oxalat über und erwärmt dieses mit Natriumnitrit-Lösung (W., G., *A.* **319**, 80). — Blaßgelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_{18}: 134°.

15. ***α.γ.α'-Trimethyl-pentamethylenimin, 2.4.6-Trimethyl-piperidin, α.γ.α'-Trimethyl-piperidin*** $C_8H_{17}N = \frac{H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_3\cdot HC\text{——}NH\text{——}CH\cdot CH_3}$. *B.* Entsteht als Gemisch zweier Diastereoisomeren beim Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-pyridin (Syst. No. 3054) mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (Koenigs, Bernhart, Ibele, *B.* **40**, 3199, 3206; vgl. Jaeckle, *A.* **246**, 43; Dürkopf, *B.* **21**, 2716). Entsteht neben 2.4.6-Trimethyl-pyridin durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Aceton auf 200° (D., *B.* **21**, 2713). — Das Gemisch ist flüssig und hat den charakteristischen unangenehmen Geruch der Piperidin-Basen (J.; D.). Kp: 145—146°; D^4: 0,8430 (D.). Schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar (J.). Dielektr.-Konst. bei 22°: ca. 3,06 (λ = 70 cm) (R. Ladenburg, *Z. El. Ch.* **7**, 816). — Reduziert Mercuro- und Silbernitrat (J.). — Pharmakologische Wirkung: Jacobj, Hayashi, Szubinski, *Ar. Pth.* **50**, 210. — Hydrobromide: a) Schmilzt oberhalb 270°; schwer löslich in Benzol (K., B., I.). — b) $C_8H_{17}N + HBr$. Nadeln. F: 204—209°; leicht löslich in Benzol (K., B., I.).

16. ***α-Butyl-tetramethylenimin, 2-Butyl-pyrrolidin, α-Butyl-pyrrolidin*** $C_8H_{17}N = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}$. Zu dieser Konstitution vgl. auch Blaise, Cornillot, *C. r.* **178** [1924], 1617 [1]). — *B.* Beim Erhitzen von Oktamethylendiamin-hydrochlorid (Bd. IV, S. 271) (Blaise, Houillon, *C. r.* **142**, 1542). Aus β-n-Valeryl-propionsäure (Bd. III, S. 705) durch die Reaktionsfolge: $C_4H_9\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \rightarrow C_4H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \rightarrow C_4H_9\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \rightarrow C_4H_9\cdot \underline{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH} \rightarrow C_4H_9\cdot \underline{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH}$ (B., H.). — Stark basische Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Siedet genau wie inaktives Coniin (S. 119) (B., H.); Kp_{18}: 67° (B., C.). — Chloroaurat. F: 89° (B., H.), 91° (B., C.). — Chloroplatinat. F: 123° (B., H.).

2 - Butyl - pyrrolidin - carbonsäure - (1) - amid $C_9H_{18}ON_2 = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus salzsaurem 2-Butyl-pyrrolidin und Kaliumcyanat (B., H., *C. r.* **142**, 1543). — F: 152° (B., H.).

17. ***α-Methyl-α'-propyl-tetramethylenimin, 2-Methyl-5-propyl-pyrrolidin, α-Methyl-α'-propyl-pyrrolidin*** $C_8H_{17}N = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3}$.

1.1.2 - Trimethyl - 5 - propyl - pyrrolidiniumjodid $C_{10}H_{22}NI = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot [N(CH_3)_2I]\cdot CH\cdot CH_3}$. Über zwei Verbindungen, denen vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. S. 113.

---

[1]) Hess (*B.* **52** [1919], 1633, 1636) stellt 2-Butyl-pyrrolidin auf 2 verschiedenen Wegen dar. Es hat andere Eigenschaften als die von Blaise und Mitarbeitern beschriebene Base. Die Aufklärung dieser Verschiedenheit ist zur Zeit nicht möglich.

18. ***α-Methyl-α'-isopropyl-tetramethylenimin, 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrolidin, α-Methyl-α'-isopropyl-pyrrolidin*** $C_8H_{17}N$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ (CH_3)_2CH\cdot HC & \cdot NH\cdot & CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids des 3-Chlor-6-amino-2-methyl-heptans (Bd. IV, S. 197) (WALLACH, RHOUSSOPOULOS, *C.* **1903** II, 1324; W., *B.* **38**, 2805). — Kp: 150—151°. D^{20}: 0,823. n_D^{20}: 1,4398. — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 218° bis 220°. — Chloroplatinat. F: 221—223°.

1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_8H_{16}N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei der erschöpfenden Methylierung (W., RH., *C.* **1903** II, 1324; W., *B.* **38**, 2805). F: 242—243°.

1-Benzolsulfonyl-2-methyl-5-isopropyl-pyrrolidin $C_{14}H_{21}O_2NS = C_8H_{16}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. F: 76—78° (W., *B.* **38**, 2805).

1-Nitroso-2-methyl-5-isopropyl-pyrrolidin $C_8H_{16}ON_2 = C_8H_{16}N\cdot NO$. Kp_{10}: 114°. (W., RH., *C.* **1903** II, 1324; W., *B.* **38**, 2805).

19. ***α.α.α'.α'-Tetramethyl-tetramethylenimin, 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin, α.α.α'.α'-Tetramethyl-pyrrolidin*** $C_8H_{17}N$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ (CH_3)_2C & \cdot NH\cdot & C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

1-Benzoyl-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{21}ON$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ (CH_3)_2C & \cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot & C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim trocknen Destillieren von salzsaurem 2.5-Diamino-2.5-dimethyl-hexan (Bd. IV, S. 272) und Behandeln des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Tetramethylpyrrolidins mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KONOWALOW, WOJNITSCH-SSJANOSHENSKI, Ж. **37**, 525; *C.* **1905** II, 830). — Krystalle. F: 67,5—68°. Löslich in kaltem Petroläther.

20. ***α-Methyl-α'-isobutyl-trimethylenimin*** $C_8H_{17}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (HC und CH durch —NH— verbunden).

N.α-Dimethyl-α'-isobutyl-trimethylenimin $C_9H_{19}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC—CH_2—CH\cdot CH_3$ (HC und CH durch —$N(CH_3)$— verbunden). Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (KOHN, GIACONI, *M.* **28**, 472). — *B.* Man erhitzt 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) (Bd. IV, S. 299) mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 95—100° und destilliert das erhaltene, rohe Hydrobromid des 6-Brom-4-methylamino-2-methyl-heptans mit 50%/₀iger Kalilauge (K., G., *M.* **28**, 472). — Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von betäubendem Amingeruch. Kp: 152—154°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 93—94°.

Dimethyl-[α-methyl-α'-isobutyl-trimethylen]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC—CH_2—CH\cdot CH_3$ (HC und CH durch —$N(CH_3)_2(OH)$— verbunden). — Chloroaurat $C_{10}H_{22}N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Man versetzt N.α-Dimethyl-α'-isobutyl-trimethylenimin vorsichtig mit Methyljodid, setzt das gereinigte Jodid mit Silberchlorid um und führt das Chlorid in das Chloroaurat über (K., G., *M.* **28**, 473). Hellgelb, krystallinisch. F: 63—64° (unter Aufschäumen). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßrötliche Krystalle. Zersetzt sich bei 170—171°.

8. Stammkerne $C_9H_{19}N$.

1. ***α-Butyl-pentamethylenimin, 2-Butyl-piperidin, α-Butyl-piperidin*** $C_9H_{19}N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) Rechtsdrehendes 2-Butyl-piperidin $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* Aus inakt. 2-Butyl-piperidin mit Hilfe von d-Weinsäure (LÖFFLER, PLÖCKER, *B.* **40**, 1323). — Wurde nicht völlig optisch rein erhalten. Flüssigkeit. D: 0,8512. $[\alpha]_D$: +15,7°. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 131—132°. — Salz der d-Weinsäure $C_9H_{19}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln.

b) Linksdrehendes 2-Butyl-piperidin $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* Aus inakt. 2-Butyl-piperidin mit Hilfe von l-Weinsäure (L., P., *B.* **40**, 1324). — Flüssigkeit. D: 0,8533. $[\alpha]_D^{18}$: —18,7°. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 131—132°. — Salz der l-Weinsäure $C_9H_{19}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 41—42°.

c) Inaktives 2-Butyl-piperidin $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9NH$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Butyl-pyridin mit Natrium und siedendem Alkohol (L., P., *B.* **40**, 1322). — Wie Coniin riechende Flüssigkeit. Kp: 186—189°. D_4^{15}: 0,8529. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Reagiert gegen Lackmus alkalisch. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 181—182°. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln. F: 137—140°. Leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in Wasser.

2. α-*Isobutyl-pentamethylenimin*, *2-Isobutyl-piperidin*, α-*Isobutyl-piperidin* $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-[β-Methyl-α-propenyl]-pyridin mit Natrium und Alkohol (JACOBI, STOEHR, *B.* **26**, 949). — Wie Coniin riechende Flüssigkeit. Kp: 181—182° (korr.) (J., ST.). Mit Wasserdampf flüchtig (J., ST.). D_4^0: 0,8583 (J., ST.); $D_4^{21,7}$: 0,8510 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{21,7}$: 1,4527; $n_D^{21,7}$: 1,4553; $n_\gamma^{21,7}$: 1,4668 (B.). — Leicht löslich in Alkohol und Äther; die Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser gleicht der des Coniins (J., ST.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 194—195° (J., ST.). Schwer löslich in Äther, löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{19}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 208—209° (J., ST.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $2C_9H_{19}N + 2HI + 2CdI_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 131—132° (J., ST.). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallwasserhaltige Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 186—187° (Zers.) (J., ST.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. α.γ-*Diäthyl-pentamethylenimin*, *2.4-Diäthyl-piperidin*, α.γ-*Diäthyl-piperidin* $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus 2.4-Diäthyl-pyridin durch Behandeln mit Natrium und absol. Alkohol (LADENBURG, *A.* **247**, 97). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 174—179°. D^0: 0,8722. Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 174°.

4. α.β'-*Diäthyl-pentamethylenimin*, *2.5-Diäthyl-piperidin*, α.β'-*Diäthyl-piperidin* $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Man reduziert 5-Äthyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyridin mit Natrium und Alkohol, versetzt die Flüssigkeit mit Wasser und destilliert den Alkohol ab (PRAUSNITZ, *B.* **25**, 2396). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 100° bis 105°; Kp: 190°. D^0: 0,8722. Sehr leicht löslich in Chloroform und in Äther. Reagiert gegen Lackmus stark alkalisch.

5. β.γ-*Diäthyl-pentamethylenimin*, *3.4-Diäthyl-piperidin*, β.γ-*Diäthyl-piperidin* $C_9H_{19}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH_2 \end{array}$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Zinkstaub auf 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidin in rauchender Jodwasserstoffsäure unter Kühlung (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3052, 3054; vgl. K., *B.* **37**, 3252). — Öl. Kp_{730}: 193° (K., B.). — Ist in eiskalter verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gegen Permanganat beständig (K., B.). Gibt mit Phenylsenföl eine aus Ligroin umkrystallisierbare Verbindung vom Schmelzpunkt 87—88° (K., B.). Beim Schütteln mit β-Naphthalinsulfochlorid und Natronlauge entsteht ein in verd. Säuren unlösliches Produkt (K.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). F: 107—108° (K., B.). — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 102° bis 103° (K., B.). — Chloroaurat. Krystalle. F: 120—130° (K., B.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160° (K., B.). — Pikrat. Nadeln. F: 107—108°; leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in Äther (K., B.).

1-[4-Nitro-toluol-sulfonyl-(2)]-3.4-diäthyl-piperidin $C_{16}H_{24}O_4N_2S = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH(C_2H_5)\text{———}CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N[SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)]\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem 3.4-Diäthyl-piperidin mit 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Natronlauge in Äther (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3054). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°.

4²-Jod-3.4-diäthyl-piperidin, 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NI = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2I)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{array}$.

a) Inaktive Form. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (KOENIGS, *B.* **37**, 3248; K., BERNHART, *B.* **38**, 3052). — Die freie Base lagert sich beim Aufbewahren der äther. Lösung in Sommerwärme unter Lichtabschluß in das Hydrojodid des inaktiven 3-Äthyl-chinuclidins um (K.; K., B.). — $C_9H_{18}NI + HI$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: ca. 96° (K., B.).

b) Aktive Form. *B.* Man reduziert Cincholoiponsäure-diäthylester (Syst. No. 3274) mit Natrium und Alkohol und kocht das entstandene unreine 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (K., *B.* **37**, 3246; K., B., *B.* **38**, 3057). — Die Base geht beim Aufbewahren in äther. Lösung in aktives 3-Äthyl-chinuclidin-hydrojodid über. — $C_9H_{18}NI + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 138—139°.

6. **β.β'-*Dimethyl-α-äthyl-pentamethylenimin, 3.5-Dimethyl-2-äthyl-piperidin, β.β'-Dimethyl-α-äthyl-piperidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Dürkopf, Göttsch, *B.* **23**, 1111. — *B.* Bildet sich neben anderen Produkten bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol Propionaldehydammoniak mit 2 Mol Propionaldehyd im Rohr auf 205—210° (D., G., *B.* **23**, 685). Durch Reduktion von 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin mit Natrium und absol. Alkohol (D., G., *B.* **23**, 691). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 176—177°; D_4^0: 0,8635; D_4^{10}: 0,8540; D_4^{20}: 0,8474; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (D., G., *B.* **23**, 691). — $2C_9H_{19}N + 2HI + CdI_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt zwischen 120° und 130°; schwer löslich in Wasser (D., G., *B.* **23**, 690).

7. **α.α'-*Dimethyl-γ-äthyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-4-äthyl-piperidin, α.α'-Dimethyl-γ-äthyl-piperidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot HC — NH — CH \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (Jaeckle, *A.* **246**, 45). — Flüssigkeit. Kp_{725}: 165—167°. — Gibt mit Silbernitrat einen gelbbraunen, mit Mercuronitrat einen braunschwarzen Niederschlag. — $2C_9H_{19}N + H_2Cr_2O_7$. Prismen. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

8. **α.α.α'.α'-*Tetramethyl-pentamethylenimin, 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin, α.α.α'.α'-Tetramethyl-piperidin*** $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Triacetonin mit Zinn und Salzsäure (E. Fischer, *B.* **16**, 1605). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Hydrochlorid des 4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins (Fi., *B.* **17**, 1792; vgl. Franchimont, Friedmann, *R.* **24**, 404). Das Hydrobromid bildet sich durch längere Einw. von verkupfertem Zink auf das Hydrobromid des 4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins in absol. Alkohol (Fra., Frie., *R.* **24**, 406). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{760}: 155,5—156,5°; mit Wasserdampf flüchtig; $D_4^{16,3}$: 0,8367; löslich in Äther (Fra., Fri.). Liefert bei Einw. von Wasser ein Hydrat $C_9H_{19}N + 4(?)H_2O$ (Nadeln; F: 28°) (Fra., Fri.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln. Sublimierbar; leicht löslich in Alkohol und Wasser (Fra., Fri.). — $C_9H_{19}N + HBr$. Plättchen (aus Alkohol). Sublimierbar; löslich in Alkohol und Wasser (Fra., Fri.). — $2C_9H_{19}N + H_2SO_4$. Krystalle. F: 270°; löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (Fra., Fri.). — $C_9H_{19}N + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 174°; löslich in Alkohol (Fra., Fri.). — $C_9H_{19}N + HNO_3$. Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen bei etwa 270°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Essigester, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (Fra., Fri.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165° (Fra., Fri.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 262°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Fra., Fri.).

1-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, 1-Pikryl-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_{15}H_{20}O_6N_4 = \begin{array}{c} H_2C — CH_2 — CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus 1 Mol Pikrylchlorid und 2 Mol 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin in heißem Alkohol (Franchimont, Friedmann, *R.* **24**, 414). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 225°. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol.

1-Benzoyl-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_{16}H_{23}ON = \begin{array}{c} H_2C — CH_2 — CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus 1 Mol Benzoylchlorid und 2 Mol 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin in Äther (Fra., Fri., *R.* **24**, 413). — Blättchen (aus Alkohol). F: 41—42°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(1)-methylester $C_{11}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C — CH_2 — CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Durch längere Einw. von Chlorameisensäure-methylester auf 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin (Fra., Fri., *R.* **24**, 411). — Flüssigkeit von starkem, an Minze erinnerndem Geruch. F: —9° bis —10°. Kp_{760}: 231°. D^4: 0,9889. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Einw. von konz. Salpetersäure bei —10°: Fra., Fri.

1-Nitroso-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{18}ON_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin-hydrobromid mit Natriumnitrit in Wasser (FRA., FRI., *R.* **24**, 415). — F: 16°. Kp_{21}: 130—133°; Kp_{760}: 243—245° (unter Schwarzfärbung).

4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{18}NBr = \begin{matrix} H_2C\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich beim Erhitzen von 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 664; FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 405). Aus 1.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin durch Einw. von Ammoniak, verd. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in der Hitze (S., *B.* **32**, 665). — Nadeln (aus Methanol). F: 45° (S.). Leicht löslich in Ligroin und Benzol (S.). — Lagert sich beim Aufbewahren langsam in Triacetonin-hydrobromid (S. 155) um (S.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (S.). Das Hydrobromid geht bei längerer Einw. von verkupfertem Zink in absol. Alkohol in das Hydrobromid des 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidins über (FRA., FRI.). — $C_9H_{18}NBr + HBr$. Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 10 Tln. Wasser (S.). — $C_9H_{18}NBr + HBr + 2Br$. Unbeständige, orangegelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol; zersetzt sich in siedendem Wasser (S.). Geht bei der Einw. von verd. Soda-Lösung in 1.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin über (S.). — $C_9H_{18}NBr + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser (FRA., FRI.).

1.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{17}NBr_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C—NBr—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von verd. Soda-Lösung auf das Perbromid des 4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-hydrobromids (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 665). — Gelbe Prismen (aus Ligroin) von campherähnlichem Geruch. F: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Ist gegen siedendes Wasser und heiße Alkalilauge sehr beständig. Geht bei der Einw. von Ammoniak, verd. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in der Hitze in 4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin über.

1-Nitroso-4-brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{17}ON_2Br = \begin{matrix} H_2C—CHBr—CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-hydrobromid und Natriumnitrit in heißem Wasser (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 417). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 76°.

3.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{17}NBr_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CHBr\cdot CHBr \\ (CH_3)_2C—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich beim Erhitzen des Perbromids des Triacetonin-hydrobromids (S. 155) über den Schmelzpunkt (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 667). — Bei der Einw. von Alkalien entsteht Triacetonin. — $C_9H_{17}NBr_2 + HBr$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 170°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in sonstigen organischen Lösungsmitteln; 1 Tl. löst sich in 60 Tln. Wasser.

4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{18}NI = \begin{matrix} H_2C\cdot CHI\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid bildet sich beim Erhitzen von Triacetonin-hydrojodid (E. FISCHER, *B.* **17**, 1791) oder von 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 665) mit 4 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° im Rohr. — Tafeln (aus Äther). F: 90° (FI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (FI.). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Hydrochlorid entsteht 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidin (FI.; vgl. FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 404). — Hydrochlorid. Löslich in Wasser (FI.). — Perbromid des Hydrobromids. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (S.). Zerfällt an der Luft und beim Kochen mit Wasser in die Komponenten (S.). Liefert bei der Einw. von verd. Soda-Lösung 4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin und wenig 1-Brom-4-jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (S.). — Hydrojodid. Prismen. Schwer löslich in Wasser (FI.).

1-Brom-4-jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{17}NBrI = \begin{matrix} H_2C\cdot CHI\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot NBr\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute neben 4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin bei der Einw. von verd. Soda-Lösung auf das Perbromid des Hydrobromids von 4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 666). — Nadeln (aus Methanol). F: 98°. Riecht campherähnlich. Leicht löslich in Ligroin, löslich in Alkohol. — Ist gegen siedendes Wasser und heiße Alkalilauge sehr beständig. Gibt beim Kochen mit Säure das Brom ab.

9. *α.α.β.α'.β'- oder α.β.β.α'.β'-Pentamethyl-tetramethylenimin, 2.2.3.4.5- oder 2.3.3.4.5-Pentamethyl-pyrrolidin, α.α.β.α'.β'- oder α.β.β.α'.β'-Pentamethyl-pyrrolidin* $C_9H_{19}N$ = $CH_3 \cdot HC$——$CH \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot HC$——$C(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, *B.* **37**, 4230. — *B.* Beim Kochen von Pentamethyl-pyrrolenin mit Natrium und absol. Alkohol (CIAMICIAN, ANDERLINI, *G.* **18**, 566; *B.* **21**, 2860). — Flüssig. Kp: 150—152° (C., A.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 117—119° (C., A.).

1.1.2.2.3.4.5- oder 1.1.2.3.3.4.5-Heptamethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}ON$ = $CH_3 \cdot HC$——$CH \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot HC$——$C(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{24}N \cdot I$. *B.* Beim Kochen von Pentamethylpyrrolidin mit überschüssigem Methyljodid (CIAMICIAN, ANDERLINI, *G.* **18**, 568; *B.* **21**, 2861). Prismen (aus Alkohol). F: 262° (Zers.). Unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Kalilauge unverändert gefällt.

10. *α-n-Hexyl-trimethylenimin* $C_9H_{19}N$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (mit —NH— zwischen H_2C und CH). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 8-stdg. Erhitzen von λ-Oxy-ϑ-oximino-stearinsäure mit rauchender Salzsäure auf 190° im Rohr (GOLDSOBEL, *B.* **27**, 3127). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 75°). Gelb.

9. Stammkerne $C_{10}H_{21}N$.

1. *α.α.α'.α'-Tetramethyl-hexamethylenimin (?)* [1] $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)_2$ (mit —NH— zwischen den beiden C) (?). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation von salzsaurem 2.7-Diamino-2.7-dimethyl-octan (KONOWALOW, WOJNITSCH-SJANOSHENSKI, Ж. **37**, 526; *C.* **1905** II, 830). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 36—36,5°. Wird erst beim Erhitzen mit Bariumoxyd auf 190° wasserfrei und schmilzt dann bei 140,5—141°; nimmt leicht wieder Wasser auf. Kp_{749}: 236,5—237°. D_0^{18}: 0,8791. n_D^{18}: 1,4578. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. F: 190°. — Hydrobromid. F: 149°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 117,5—118°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Oxalat. F: 226°.

N-Benzoyl-α.α.α'.α'-tetramethyl-hexamethylenimin (?) $C_{17}H_{25}ON$ = $(CH_3)_2C$——$[CH_2]_4$——$C(CH_3)_2$ (mit —$N(CO \cdot C_6H_5)$— zwischen den beiden C) (?). *B.* Aus dem Hydrat des α.α.α'.α'-Tetramethyl-hexamethylenimins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (K., W.-SJ., Ж. **37**, 528; *C.* **1905** II, 830). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 76,5—77°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Petroläther.

2. *α.α'-Dimethyl-γ-propyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-4-propyl-piperidin, α.α'-Dimethyl-γ-propyl-piperidin* $C_{10}H_{21}N$ = $H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$——NH——$CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin mit Natrium in heißem Alkohol (JAECKLE, *A.* **246**, 46). — Flüssigkeit. $Kp_{718,4}$: 178° bis 183°. Gibt mit Eisenchlorid einen voluminösen rotbraunen, mit Mangansulfat einen gelatinösen gelblichen Niederschlag. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 197°.

3. *α.β-Dimethyl-γ-isopropyl-pentamethylenimin, 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidin, α.β-Dimethyl-γ-isopropyl-piperidin* $C_{10}H_{21}N$ = $H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3$ / H_2C——NH——$CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin (Thujamenthonisoxim) mit Natrium in Amylalkohol (WALLACH, *A.* **324**, 289; **336**, 280). — Riecht in Verdünnung blumenartig; Kp: 200—203° (W., *A.* **324**, 289). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Fast unlöslich in Alkohol und in Wasser (W., *A.* **324**, 290).

1.1.2.3-Tetramethyl-4-isopropyl-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON$ = $H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidin und überschüssigem Methyljodid (W., *A.* **324**, 290). — Jodid $C_{12}H_{26}N \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 202—203°. — $2C_{12}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Schwer löslicher Niederschlag.

---

[1] Zur Konstitution vgl. jedoch nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] A. MÜLLER, FELD, *M.* **58**, 15 Anm 13.

1-Benzoyl-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin $C_{17}H_{25}ON$ = $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_3$ / $H_2C—N(CO\cdot C_6H_5)—CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (W., *A.* **324**, 290). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°.

1-Nitroso-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin $C_{10}H_{20}ON_2$ = $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_3$ / $H_2C—N(NO)—CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidin-hydrochlorid mit 1 Mol Natriumnitrit in Wasser (W., *A.* **324**, 291). — Öl. Im Vakuum destillierbar.

4. ***α-n-Hexyl-tetramethylenimin, 2-n-Hexyl-pyrrolidin, α-n-Hexyl-pyrrolidin*** $C_{10}H_{21}N$ = $H_2C—CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) γ-Amino-caprinsäure analog der Darstellung von α-Butyl-pyrrolidin (S. 126) (BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362). In geringer Menge neben anderen Basen beim Erhitzen von Dekamethylendiamin-hydrochlorid (Bd. IV, S. 273) (BL., H.). — Liefert ein bei 146° schmelzendes Harnstoffderivat. — Chloroaurat. F: 85°. — Chloroplatinat. F: 117°.

5. ***Verbindung*** $C_{10}H_{21}N = C_{10}H_{20}NH$. Zur Konstitution vgl. PHOOKAN, KRAFFT, *B.* **25**, 2254; K., *B.* **39**, 2194; BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362; A. MÜLLER, FELD, *M.* **58** [1931], 14. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Dekamethylendiamin-hydrochlorid (Bd. IV, S. 273) in Gegenwart von viel Natriumchlorid unter 100—120 mm Druck (K., *B.* **39**, 2194; PH., K., *B.* **25**, 2253). — Schwach ammoniakalisch riechende, an der Luft veränderliche Flüssigkeit (PH., K.). Kp_{13}: 100—102° (K.); $Kp_{16,5}$: 104—105° (PH., K.). — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure eine Nitrosoverbindung (PH., K.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ (PH., K.).

N-Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{20}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_{20}NH$ und Benzoylchlorid in alkoh. Kalilauge (KRAFFT, *B.* **39**, 2195). — Krystalle. F: 27,5—28°. Siedet im Kathodenlicht-Vakuum bei 175°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat x-Benzamino-caprinsäure.

N-Nitrosoderivat $C_{10}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{20}N\cdot NO$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_{20}NH$ und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (PH., KR., *B.* **25**, 2254). — Nicht rein erhalten. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: ca. 160°. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

10. α.α'-Dimethyl-γ-isobutyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-piperidin, α.α'-Dimethyl-γ-isobutyl-piperidin $C_{11}H_{23}N$ =

$H_2C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC—NH—CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin mit Natrium in heißem Alkohol (JAECKLE, *A.* **246**, 47). — Schwach piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 196—198°. — $C_{11}H_{23}N + HCl$. Prismen. F: 184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{23}N + HBr$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

11. α.α'-Dimethyl-γ-n-hexyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-piperidin, α.α'-Dimethyl-γ-n-hexyl-piperidin $C_{13}H_{27}N$ =

$H_2C\cdot CH(CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot HC—NH—CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin mit Natrium in heißem Alkohol (JAECKLE, *A.* **246**, 48). — Schwach piperinartig, nicht unangenehm riechendes Öl. Kp_{715}: 239—242°. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Mercurichlorid einen weißen, mit Mercuronitrat einen braunschwarzen Niederschlag. — $C_{13}H_{27}N + HCl$. Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol.

12. β.β'-Diisopropyl-α-isobutyl-pentamethylenimin, 3.5-Diisopropyl-2-isobutyl-piperidin, β.β'-Diisopropyl-α-isobutyl-piperidin, Hexahydrovaleritrin

$C_{15}H_{31}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Valeritrin (Syst. No. 3056) mit Natrium und Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **37**, 1236; *C.* **1906** I, 1439). —

Schwach nach Piperidinbasen riechende, dicke Flüssigkeit. Kp: 265°. D_0^{20}: 0,8556; D_0^0: 0,8694. — Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — $C_{15}H_{31}N + HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 286°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und verd. Salzsäure. — $2C_{15}H_{31}N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische, orangefarbene Prismen. F: 203° (Zers.). — Pikrat $C_{15}H_{31}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 174°. — Oxalat $C_{15}H_{31}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.

Das „Hydrovaleritrin" von LJUBAWIN, Ж. 5, 340, erhalten bei längerem Erhitzen von Isovaleraldehyd mit alkoh. Ammoniak auf 100°, ist vielleicht mit dem Hexahydrovaleritrin identisch (TSCH., Ж. 37, 1245; *C.* 1906 I, 1439). Kp: 253—258°; zieht Kohlendioxyd an (TSCH.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — Oxalat. F: 153—155°; schwer löslich in kaltem Wasser (TSCH.).

B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N$.

1. **Pyrrolin** $C_4H_7N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot N:\dot{C}H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{==}CH \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$. Die letzte Formel ($\Delta^3$-Pyrrolin) wird als die wahrscheinlichste bezeichnet[1]). Vgl. dazu CIAMICIAN, *B.* 34, 3954. — *B.* Beim Behandeln von Pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 1536; CI., MAGNAGHI, *G.* 15, 481) oder Salzsäure (KNORR, RABE, *B.* 34, 3497; D. R. P. 116335; *Frdl.* 6, 1214; *C.* 1901 I, 71; vgl. CI., *B.* 34, 3952). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Suspension von Pyrrol in verd. Schwefelsäure (DENNSTEDT, D. R. P. 127086; *Frdl.* 6, 1215; *C.* 1902 I, 338). — An der Luft rauchende Flüssigkeit; Kp_{748}: 90° (korr.) (KN., R., *B.* 34, 3497). $Kp_{750,5}$: 90—91° (korr.) (CI., DE.). D_4^{20}: 0,9097 (KN., R., *B.* 34, 3497). Äußerst leicht löslich in Wasser (CI., DE.). n_D^{20}: 1,4664 (KN., R., *B.* 34, 3497). Zieht an der Luft Wasser und Kohlendioxyd an (CI., DE.). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 240—250° Pyrrolidin und andere Produkte (CI., MA.). Liefert mit Brom in verd. Salzsäure 3.4(?)-Dibrom-pyrrolidin (S. 6) (CI., MA.). — Physiologische Wirkung: TUNNICLIFFE, ROSENHEIM, *C.* 1902 II, 390. — $C_4H_7N + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 173—174°; zerfließt an der Luft; leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in absol. Äther (CI., DE.). — $C_4H_7N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 152°; zersetzt sich teilweise beim Eindampfen der wäßr. Lösung (ANDERLINI, *B.* 22, 2512). — $2C_4H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (LA VALLE, *B.* 16, 1539; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 533). F: 182° (Zers.) (KN., R., *B.* 34, 3497). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser (CI., DE.). — Pikrat $C_4H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (NEGRI, *B.* 22, 2513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 533). F: 156°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDERLINI, *B.* 22, 2512). — Pikrolonat $C_4H_7N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 260°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (KN., R., *B.* 34, 3498).

Vielleicht identisch mit obiger Verbindung ist ein wenig untersuchtes Pyrrolin, das von LANGHELD, *B.* 42, 2373 durch Behandeln von Pyrrolidin-α-carbonsäure mit Natriumhypochlorit-Lösung erhalten wurde. Es ist flüssig, mit Wasserdampf flüchtig und gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. — $C_4H_7N + HCl$. Krystallinisch, hygroskopisch.

1-Methyl-Δ^3-pyrrolin $C_5H_9N = \begin{matrix} HC\text{===}CH \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)\cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *V.* In den Tabakblättern (PICTET, COURT, *B.* 40, 3773; *Bl.* [4] 1, 1003; *C.* 1908 I, 1191). — *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 489; *B.* 18, 726). — Unangenehm ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 79—80°; in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser (CI., M.). — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 240—250° zu N-Methyl-pyrrolidin reduziert (CI., M.). — $C_5H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 190—191° (CI., PICCININI, *B.* 30, 1790). — $2C_5H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Rhombisch bipyramidal (LA VALLE, *G.* 15, 490; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 534). Sehr leicht löslich in Wasser (CI., M.). — Pikrolonat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 222° (Zers.) (PICTET, COURT).

1.1-Dimethyl-Δ^3-pyrroliniumhydroxyd $C_6H_{13}ON = \begin{matrix} HC\text{=====}CH \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Pyrrolin (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 1541) oder

---

[1]) Die Konstitutions-Bestimmung der Pyrroline ruht bis heute auf sehr unsicheren Grundlagen. Im folgenden sind deshalb die Formeln der Literatur ohne Kritik wiedergegeben. Vgl. a. SONN, *B.* 68 [1935], 148.

1-Methyl-Δ^3-pyrrolin (Ci., Magnaghi, G. 15, 492; B. 18, 726) in Methylalkohol mit Methyljodid. Man zersetzt das Jodid durch Silberoxyd (Ci., D.). — Die Lösung der freien Base reagiert stark alkalisch und läßt sich ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen; zersetzt sich bei der trocknen Destillation (Ci., D.). — Jodid $C_6H_{12}N\cdot I$. Schuppen (aus Alkohol). F: 286° (Zers.); leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Ci., D.). — $2C_6H_{12}N\cdot Cl + 2HCl + PtCl_4 + xH_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol) (Ci., D.).

1-Benzyl-Δ^3-pyrrolin $C_{11}H_{13}N = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ H_2\dot{C}\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. B. Aus Pyrrolin und Benzylchlorid (Anderlini, B. 22, 2514). — Öl. Kp: ca. 150°. — $C_{11}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 111°.

1-Benzoyl-Δ^3-pyrrolin $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ H_2\dot{C}\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von salzsaurem Pyrrolin mit Benzoylchlorid auf 110° (Anderlini, B. 22, 2514). — Öl. Kp_2: 160° bis 161°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Nitroso-Δ^3-pyrrolin $C_4H_6ON_2 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!CH \\ H_2\dot{C}\cdot N(NO)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. B. Aus Pyrrolin in verd. Schwefelsäure und Kaliumnitrit (Ciamician, Dennstedt, B. 16, 1543). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37—38°. Ziemlich leicht löslich in heißem Petroläther, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther.

2-Chlor-Δ^1-pyrrolin $C_4H_6NCl = \begin{array}{c} H_2C\!-\!\!-\!CH_2 \\ H_2\dot{C}\cdot N\!:\!\dot{C}Cl \end{array}$ (?). B. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf salzsaures Pyrrolidon bei 85° (Tafel, Wassmuth, B. 40, 2841). — Wasserhaltige Nadeln oder Blättchen (aus wäßr. Aceton), Krystalle (aus Ligroin). F: 50—51°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Heptachlor-pyrrolin $C_4NCl_7 = \begin{array}{c} Cl_2C\!-\!\!-\!CCl_2 \\ Cl_2\dot{C}\cdot N\!:\!\dot{C}Cl \end{array}$. B. Bei 20—25-stdg. Erhitzen von Dichlormaleinsäure-imid (Syst. No. 3202) mit Phosphorpentachlorid auf etwa 200° (Ciamician, Silber, G. 14, 32; B. 17, 554). — Wachsweiche Masse. F: 70—73°. Kp_{754}: 261°; Kp_{20}: 143—144°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure Tetrachlorpyrrol (S. 166). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine rotbraune, harzige Masse.

2. Stammkerne C_5H_9N.

1. ***Pyridin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-pyridin, Δ^2-Piperidein*** $C_5H_9N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}H \end{array}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt (Wolffenstein, B. 25, 2783). — B. Beim Erhitzen von N-Oxy-piperidin für sich oder besser mit Kaliumhydroxyd (W., B. 25, 2782). Durch Schmelzen von Piperidin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) mit Kaliumhydroxyd (Paal, Hubaleck, B. 34, 2761). — Siedet unter Zersetzung; zieht Kohlendioxyd an (W.). — Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat (gelbliches Öl) (P., H.). — Hydrochlorid. F: 230° (Zers.) (W.). — Hydrobromid. F: 178° (Zers.) (W.). — $C_5H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 141° (W.), 141—142° (Zers.) (P., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.; vgl. P., H.). — $2C_5H_9N + 2HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol) (W.).

Dimeres Piperidein, Dipiperidein $C_{10}H_{18}N_2 = (C_5H_9N)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (Lellmann, Schwaderer, B. 22, 1321). — B. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf N-Chlor-piperidin (L., Sch., B. 22, 1319, 1320; Delépine, Bl. [3] 19, 616; C. r. 126, 1795). — Krystalle. Wahrscheinlich monoklin (Jenssen, B. 22, 1322). F: 60—61° (L., Sch., B. 22, 1319), 61° (D.). Dipiperidein zeigt keinen konstanten Siedepunkt (L., Sch., B. 22, 1319; vgl. D.). Der Dampf ist bei ca. 230° unter Atmosphärendruck oder bei ca. 182° im Vakuum monomolekular (L., Sch., B. 22, 1321). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1532,7 kcal/Mol (D.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform; löslich in verd. Alkalien, leicht löslich in Säuren; zieht keine Kohlensäure an (L., Sch., B. 22, 1321, 1322). — Reduziert Silber- und Quecksilbersalze (L., Sch., B. 22, 1322, 1336). Einw. von salpetriger Säure: L., Sch., B. 22, 1336. Wird von Zinn und konz. Salzsäure leicht, von Natriumamalgam in verd. Alkohol äußerst schwer zu Piperidin reduziert (L., Sch., B. 22, 1334, 1335). Gibt nicht die Isonitril-Reaktion (L., Sch., B. 22, 1323). Liefert beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzylchlorid in Benzol

in Gegenwart von Soda-Lösung ein Bis-[4-nitro-benzyl]-derivat $C_{24}H_{28}O_4N_4$ [rubinrote Nadeln (aus Alkohol); F: 120,5°], das anscheinend durch Salzsäure depolymerisiert wird (L., SCH., B. 22, 1332). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin(?) (s. u.) (L., SCH., B. 22, 1330). Verbindet sich mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff zu einer Verbindung $C_{11}H_{18}N_2S_2$ [Nadeln (aus Alkohol); F: 150° (Zers.)], die von verdünnter kalter Salzsäure nicht angegriffen wird und beim Erhitzen mit Alkalien Dipiperidein zurückliefert (L., SCH., B. 22, 1333). Mit 1 Mol Phenylsenföl entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{23}N_3S$ [Nadeln (aus absol. Alkohol); schwer löslich in Äther], die bei 143—144° unter Abspaltung von Anilin schmilzt (L., SCH., B. 22, 1323). — $C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Blättchen. Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 150° (L., SCH., B. 22, 1329).

1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin(?) $C_7H_{11}ON = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH \end{array}$ (?). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (LELLMANN, SCHWADERER, B. 22, 1331). — B. Aus Dipiperidein (S. 134) und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (L., SCH., B. 22, 1330). — Flüssig. Kp: 219,5—220,5°. $D_4^{16,4}$: 1,0531. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

1-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-5 oder 6-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, 1-Pikryl-5 oder 6-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, „Nitrodehydropikrylpiperidin" $C_{11}H_9O_8N_5 = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot N[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot CH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot C\cdot NO_2 \end{array}$ s. S. 23.

5 oder 6-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(1)-alkylester $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot NO_2 \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot Alk)\cdot CH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CO_2\cdot Alk)\cdot C\cdot NO_2 \end{array}$ s. S. 51.

2. ***2-Methyl-Δ²-pyrrolin*** $C_5H_9N = \begin{array}{l} H_2C—CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Methyl-[γ-brom-propyl]-keton (HIELSCHER, B. 31, 277). Man behandelt N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Natriumacetessigester in siedendem absolutem Alkohol (GABRIEL, B. 42, 1240) oder γ-Phthalimido-buttersäurechlorid (Syst. No. 3214) mit Natriummalonester in Benzol (G., COLMAN, B. 42, 1246) und kocht das Reaktionsprodukt mit 20%iger Salzsäure (G.; G., C.). — Flüssigkeit von pyridinartigem Geruch. Bräunt sich beim Aufbewahren (H.). Kp: 95—97° (Zers.); $Kp_{110-116}$: 50—51° (H.); Kp_{95-100}: 42—45° (MASCARELLI, TESTONI, G. 33 II, 314). D^{22}: 0,8995 (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol Äther und Wasser (H.). Zieht Wasser und Kohlendioxyd an (M., T.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 2-Methyl-pyrrolidin reduziert (M., T.). Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge Methyl-[γ-benzamino-propyl]-keton (Bd. IX, S. 211) (G.). — $C_5H_9N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 157° (Zers.) (G., C.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H.). — $2C_5H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.) (G.; G., C.). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121° (G.; G., C.).

1.2-Dimethyl-Δ²-pyrrolin $C_6H_{11}N = \begin{array}{l} H_2C—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. B. Man versetzt eine eisgekühlte 33%ige Methylamin-Lösung mit Methyl-[γ-brom-propyl]-keton und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen (HIELSCHER, B. 31, 278). Beim Kochen von 2-Methyl-Δ²-pyrrolin mit Methyljodid in absol. Alkohol (MASCARELLI, TESTONI, G. 33 II, 316). — Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit. Bräunt sich beim Aufbewahren (H.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; Kp_{93-96}: 53—54° (H.); Kp_{90}: 52—53° (M., T.). D^{22}: 0,9333; löslich in Alkohol und Äther; löslich in 8—9 Tln. Wasser unter starker Erwärmung (H.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 1.2-Dimethyl-pyrrolidin reduziert (H.). — $C_6H_{11}N + HI$. Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 260° (Zers.) (M., T.). — $C_6H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln, die bei 159° schmelzen, sich aber schon vorher schwärzen; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H.). — $2C_6H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol), die sich bei 140° bräunen und bei 172—173° unter Aufbrausen schmelzen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H.).

1-Phenyl-2-methyl-Δ²-pyrrolin $C_{11}H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C—CH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. B. Die Salze entstehen bei der Einw. von Anilin auf Methyl-[γ-brom-propyl]-keton oder von Säuren auf Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton (MARKWALDER, J. pr. [2] 75, 338, 342). — Die Salze liefern bei der Einw. von Alkalien Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton (Bd. XII, S. 214) und bei der Reduktion 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidin. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

1-p-Tolyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolin $C_{12}H_{15}N = \frac{H_2C\text{------}CH}{H_2\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \ddot{C}\cdot CH_3}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Methyl-[γ-brom-propyl]-keton und p-Toluidin in Äther (M., *J. pr.* [2] **75**, 361). — Die Salze geben mit Alkalien Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-keton (Bd. XII, S. 915). — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Schuppen (aus Wasser). F: 132°. Leicht löslich in warmem Wasser, Benzol, Essigester und kaltem Alkohol, sehr schwer in warmem Petroläther.

3. ***2-Methylen-pyrrolidin, α-Methylen-pyrrolidin*** $C_5H_9N = \frac{H_2C\text{------}CH_2}{H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}:CH_2}$.

1.1-Dimethyl-2-methylen-pyrrolidiniumhydroxyd $C_7H_{15}ON = \frac{H_2C\text{------}CH_2}{H_2\dot{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot \dot{C}:CH_2}$. *B.* Die Salze entstehen aus 1.1-Dimethyl-2-brommethyl-pyrrolidiniumbromid oder 1.1-Dimethyl-2-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid durch Erwärmen mit Alkalilauge; sie geben mit Silberoxyd die freie Base (Willstätter, *B.* **33**, 367, 373; vgl. Ladenburg, *A.* **247**, 58). — Bei der Destillation der wäßr. Lösung der Base entsteht „Dimethylpiperidein" (Bd. IV, S. 229) (W.). Das Jodid bleibt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure unverändert (v. Braun, Teuffert, *B.* **61** [1928], 1095; vgl. dagegen W.). — Bromid $C_7H_{14}N\cdot Br$. Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform) (W.). — Jodid $C_7H_{14}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 196° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Chloroform; wird aus der Lösung in Chloroform bei gelindem Erwärmen ölig abgeschieden (W.). — $C_7H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (W.). F: 265° (v. Br., T.). — $2C_7H_{14}N\cdot Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210° (W.).

4. ***3-Methyl-Δ^4-pyrrolin*** $C_5H_9N = \frac{HC\text{------}CH\cdot CH_3}{H\ddot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}H_2}$. Zur Konstitution vgl. A. Pictet, R. Pictet, *Helv.* **10** [1927], 594. — *V.* In geringer Menge in den Früchten von Piper nigrum (A. Pictet, Court, *B.* **40**, 3777; *Bl.* [4] **1**, 1008). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Die wäßr. Lösung färbt sich beim Eindampfen rot; entwickelt beim Erhitzen mit Zinkstaub Dämpfe, die eine rote Fichtenspan-Reaktion geben (P., C.). — $C_5H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 182°; ziemlich leicht löslich in Wasser (P., C.). — $2C_5H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 203° (P., C.). — Pikrolonat. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 217° (P., C.).

3. Stammkerne $C_6H_{11}N$.

1. ***2-Methyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin, 2-Methyl-Δ^2-piperidein, N.γ.α'.β'-Tetrahydro-α-picolin, α-Pipecolein***

$C_6H_{11}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH}{H_2\dot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}\cdot CH_3}$. *B.* Beim Aufbewahren von 6-Brom-hexanon-(2) mit alkoh. Ammoniak (Lipp, *A.* **289**, 199). Man behandelt N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid mit Natriumacetessigester in siedendem absolutem Alkohol (Gabriel, *B.* **42**, 1242) oder δ-Phthalimido-n-valeriansäurechlorid mit Natriummalonester (G., Colman, *B.* **42**, 1248) und kocht das Reaktionsprodukt mit $20^0/_0$iger Salzsäure (G.; G., C.). Beim Erwärmen von dl-α-Pipecolin (S. 95) mit Brom und Natronlauge (Ladenburg, *B.* **20**, 1645; vgl. Lipp, *A.* **289**, 201). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Färbt sich beim Aufbewahren, besonders an der Luft braun; Kp_{716}: 131—132° (korr.); D_0^0: 0,9133 (Li.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Li.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure dl-α-Pipecolin (Li.). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht eine (nicht rein erhaltene) Acetylverbindung (Kp: ca. 230°) (La.). Gibt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge Methyl-[δ-benzamino-butyl]-keton (Bd. IX, S. 211) (Li.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (Li.). — $C_6H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 144—145° (Li.), 148° (Zers.) (G.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Li.). — $2C_6H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 193—194° (Zers.) (Li.), 192° (Zers.) (G.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Li.). — Pikrat $C_6H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 119—120° (Li.), 120—121° (G.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Li.).

Vielleicht identisch mit vorstehender Verbindung ist ein durch Destillation von dl-α-Pipecolin-N-oxyd mit Kaliumhydroxyd erhaltenes 2-Methyl-tetrahydro-pyridin (Flüssigkeit; Kp: 123,5—125,5°. Hydrochlorid: Nadeln; F: 204°) (Wolffenstein, *B.* **26**, 2995).

1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Methyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin $C_7H_{13}N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 6-Brom-hexanon-(2) und wäßr. Methylamin-Lösung (LIPP, *B.* **25**, 2194; *A.* **289**, 216). Beim Erhitzen von Methyl-[δ-(methyl-benzoyl-amino)-butyl]-keton mit rauchender Salzsäure auf 140—150° (LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2476). — Pyridinartig riechende Flüssigkeit. Färbt sich beim Aufbewahren braun; Kp_{730}: 145—146° (korr.); D_4^0: 0,9511 (LIPP, *A.* **289**, 217). $D_4^{16,5}$: 0,8854 (EIJKMAN, *B.* **26**, 1401). $n_\alpha^{16,5}$: 1,4785; $n_\beta^{16,5}$: 1,4918 (EIJK.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform; die kaltgesättigte wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen (LIPP, *A.* **289**, 218). Wird beim Lösen in Wasser teilweise zu 6-Methylamino-hexanon-(2) aufgespalten (LIPP, WID., *B.* **38**, 2473). Wird von Kaliumpermanganat zu Bernsteinsäure oxydiert (LIPP, *A.* **289**, 221). Liefert bei der Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung 1-Methyl-3-acetyl-piperidin (Syst. No. 3179) (LIPP, *B.* **25**, 2197; *A.* **294**, 136; LADENBURG, *A.* **301**, 121; *B.* **31**, 288; LIPP, WID., *B.* **38**, 2276; vgl. LIPP, WID., *B.* **38**, 2474; *A.* **409** [1915], 91, 96). — Salze: LIPP, *B.* **25**, 2195; *A.* **289**, 219. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Farnkrautähnliche Krystalle. F: 180° bis 182° (Zers.); schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 200—205° (Zers.); löslich in Wasser. — Pikrat $C_7H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 159—160°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

1.1.2-Trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridiniumhydroxyd, N.N-Dimethyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picoliniumhydroxyd $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C \quad CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin in Methylalkohol; man zersetzt das Jodid mit Silberoxyd (LIPP, *A.* **289**, 222). — Bräunlicher Sirup. Leicht löslich in Wasser. Zieht Kohlendioxyd an. — Jodid $C_8H_{16}N\cdot I$. Krystalle. — $2C_8H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Äthyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Stehenlassen von 6-Brom-hexanon-(2) mit 33%iger Äthylamin-Lösung (LADENBURG, KRÜGEL, *A.* **304**, 54). — Flüssig. Kp: 163°. D^0: 0,9050; $D^{17,5}$: 0,8907. $n_D^{17,5}$: 1,4861; $n_\beta^{17,5}$: 1,4943. Löslich in etwa 17 Tln. Wasser bei 20°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Aceton. — $C_8H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Rötliche Krystalle. F: 212—213°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 198—199°.

1-Propyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Propyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin $C_9H_{17}N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Aufbewahren von Propylamin mit 6-Brom-hexanon-(2) in wäßr. Lösung (LADENBURG, THEODOR, *A.* **304**, 74). — Flüssigkeit. Kp_{768}: 184°. D^{20}: 0,8876. — $C_9H_{17}N + HCl + 3HgCl_2 + 2H_2O$. Rötliche Tafeln (aus Wasser). F: ca. 64°. — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 58—59°. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Tafeln (aus Wasser). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther-Alkohol.

1-Phenyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Phenyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin $C_{12}H_{15}N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Die Salze entstehen aus Methyl-[δ-brom-butyl]-keton und Anilin (LIPP, *B.* **25**, 2196; *A.* **289**, 234) oder beim Auflösen von Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton in Mineralsäuren (L., *A.* **289**, 239). Beim Behandeln mit Kalilauge erhält man Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton (L., *A.* **289**, 235). — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200—202°; schwer löslich in kaltem Wasser (L., *A.* **289**, 240). — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 124—125° (L., *A.* **289**, 241).

2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dithiocarbonsäure-(1), N.γ.α'.β'-Tetrahydro-α-picolin-N-dithiocarbonsäure $C_7H_{11}NS_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ H_2C\cdot N(CS_2H)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Salz des 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridins $C_6H_{11}N + C_7H_{10}NS_2$. *B.* Bei 1-tägigem Aufbewahren von 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit Schwefelkohlenstoff und absol. Äther (LIPP, *A.* **289**, 204). — Prismen (aus Alkohol). F: 109—110°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

2. ***2.4-Dimethyl-pyrrolin*** $C_6H_{11}N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{==}CH \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}CH_2 \\ HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3494). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{753}: 121° (korr.). D_4^{20}: 0,8554. n_D^{20}: 1,4493. — Chloroplatinat. Nädelchen (aus Salzsäure). F: 185°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_6H_{11}N+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol + wenig Ligroin). F: 102—104°. — Pikrolonat $C_6H_{11}N+C_{10}H_8O_5N_4$. Dunkelgelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

1.1.2.4-Tetramethyl-pyrroliniumhydroxyd $C_8H_{17}ON = (HO)(CH_3)_2NC_6H_{10}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.4-Dimethyl-pyrrolin und Methyljodid in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (K., R., *B.* **34**, 3494). — Jodid $C_8H_{16}N\cdot I$. Äußerst zerfließliche Krystallmasse. — $C_8H_{16}N\cdot Cl+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 251°.

3. ***2.5-Dimethyl-pyrrolin*** $C_6H_{11}N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{==}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-pyrrol mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung, neben einer bei 230—260° siedenden Base (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3492; D. R. P. 116335; *Frdl.* **6**, 1214; *C.* **1901** I, 71). — Flüssigkeit von starkem Amingeruch. Kp_{736}: 106° (korr.). D_4^{20}: 0,8369. n_D^{20}: 1,4401. Mischbar mit wenig Wasser; auf weiteren Zusatz von Wasser tritt zuerst Trübung, dann wieder Lösung ein. — $C_6H_{11}N+HCl+AuCl_3$. Sechsseitige Prismen (aus Salzsäure). Schmilzt bei 68—69° und zersetzt sich bei 150°. — $2C_6H_{11}N+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Prismen oder Rhomben (aus wenig Salzsäure). F: ca. 198° (Zers.). — Pikrat $C_6H_{11}N+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nädelchen (aus Äther). F: 105°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrolonat $C_6H_{11}N+C_{10}H_8O_5N_4$. Rotbraune Kryställchen. F: 130° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1.2.5-Trimethyl-pyrrolin $C_7H_{13}N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{==}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung (K., R., *B.* **34**, 3495; D. R. P. 116335; *C.* **1901** I, 71; *Frdl.* **6**, 1214). — Nicht rein erhalten. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor 1.2.5-Trimethyl-pyrrolidin. — $C_7H_{13}N+HCl+AuCl_3$. Rosetten. F: ca. 115° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Braune Platten (aus Alkohol + Äther). F: ca. 150°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—205° (Zers.). — Pikrolonat $C_7H_{13}N+C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 180° und 190°. Schwer löslich in Äther.

Eine mit vorstehender Verbindung vielleicht identische Verbindung entsteht neben viel $\beta.\varepsilon$-Bis-[methylamino]-γ-hexylen durch Einw. von Methylamin auf 2.5-Dibrom-hexen-(3) in Methylalkohol (DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1340). — Siedet zwischen 100° und 120°. Das Pikrat zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das des 1.2.5-Trimethyl-pyrrolins (s. o.).

1.1.2.5-Tetramethyl-pyrroliniumhydroxyd $C_8H_{17}ON$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\text{==}CH \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_8H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 1.2.5-Trimethyl-pyrrolin und Methyljodid in Äther (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3497). Hygroskopische Schuppen. F: ca. 272° (Zers.). Die aus Alkohol durch Äther gefällte Verbindung schmilzt erst bei ca. 310°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich am Licht braun.

4. Stammkerne $C_7H_{13}N$.

1. ***2.7-Imino-hepten-(2)***, „Dehydro-methylhexamethylenimin" $C_7H_{13}N$ = $H_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CH:C\cdot CH_3$ (mit NH-Brücke zwischen H_2C und C). *B.* Beim Behandeln von Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton (Bd. IV, S. 324) mit Kaliumhydroxyd (GABRIEL, *B.* **42**, 1258). Das Pikrat entsteht beim Erhitzen von pikrinsaurem Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton auf 100° (G.). — Beim Verdunsten der Lösung des Pikrats in 50%igem Alkohol an der Luft entsteht wieder pikrinsaures Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton. — Pikrat $C_7H_{13}N+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 188—189°.

2. ***2-Äthyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2-Äthyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin, 2-Äthyl-Δ²-piperidein*** $C_7H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 2-Äthyl-piperidin (S. 104) mit Brom und Natronlauge (LADENBURG, *B.* **20**, 1646). — Wie Coniin riechende Flüssigkeit. Kp: 149—151°. Löslich in Wasser. — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 179—181° (Zers.). Ziemlich leicht löslich.

3. ***2-Vinyl-piperidin, α-Vinyl-piperidin*** $C_7H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH:CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin (Syst. No. 3105) in Eisessig mit konz. Schwefelsäure auf 165° (LADENBURG, *B.* **22**, 2587; vgl. L., *A.* **301**, 131). — Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Kp: 146—148°; leicht löslich in Wasser; bildet ein krystallisierendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pikrat (L., *B.* **22**, 2587, 2588).

1-Methyl-2-vinyl-piperidin $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH:CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165—175° (HEIDRICH, *B.* **34**, 1890). In sehr geringer Menge beim Erhitzen einer Lösung von 1-Methyl-2-[β-oxyäthyl]-piperidin in Eisessig mit konz. Schwefelsäure auf 190° (LADENBURG, *B.* **26**, 1061; *A.* **301**, 136). In sehr geringer Menge beim Schütteln von jodwasserstoffsaurem 1-Methyl-2-[β-jod-äthyl]-piperidin (S. 106) mit Silberoxyd (H.). — Öl von stark coniinartigem Geruch. Kp_{12}: 60°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (H.). — Polymerisiert sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck sowie bei längerem Aufbewahren (H.). Liefert beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 1-Methyl-2-äthyl-piperidin (H.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 115—120°; schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser und Alkohol (H.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 186° (L., *A.* **301**, 136), 188° (H.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser (H.).

1-Äthyl-2-vinyl-piperidin $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH_2 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH:CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1-Äthyl-2-[β-oxy-äthyl]-piperidin in Eisessig mit konz. Schwefelsäure auf 175—180° (LADENBURG, *A.* **301**, 139). — Kp_{754}: 173—178°. Mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 205,5°.

4. ***3-Äthyl-pyridintetrahydrid, 3-Äthyl-tetrahydropyridin, 3-Äthyl-Δˣ-piperidein*** $C_7H_{13}N = C_2H_5\cdot C_5H_7NH$. *B.* Beim Behandeln von eso-Dibrom-3-äthyl-piperidin-hydrobromid (F: 173°) (S. 107) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (KOENIGS, *B.* **40**, 3205). — Öl von piperidinähnlichem Geruch. Kp_{725}: 157—159°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Entfärbt Permanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung sofort. Wird durch Natrium in heißer alkoholischer Lösung nicht reduziert. Das Hydrobromid geht beim Behandeln mit Brom in Chloroform wieder in eso-Dibrom-3-äthyl-piperidin-hydrobromid (F: 173°) über. — Chloroaurat. Prismen. F: ca. 89°. Leicht zersetzlich. — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 164—165° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Nadeln. F: 123—125°. Leicht löslich in Alkohol. — Salz der Weinsäure $C_7H_{13}N + C_4H_6O_6$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

5. ***3-Vinyl-piperidin, β-Vinyl-piperidin*** $C_7H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$.

1-Methyl-3-vinyl-piperidin $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot CH:CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2481, 2482; *A.* **409** [1915], 92. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—185° (LIPP, *A.* **294**, 150). — Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Kp_{734}: 161—162° (korr.) (LIPP). Löslich in 30—35 Vol. kaltem, schwerer löslich in warmem Wasser (LIPP). — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (LIPP). Liefert bei längerem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure 1-Methyl-3-äthyl-piperidin (LADENBURG, *B.* **31**, 289; *A.* **301**, 121, 123, 147). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schwerer löslich in Alkohol als in Wasser (LIPP). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). F: 58—59°; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser und in kaltem Alkohol (LIPP). — $C_8H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Oktaeder. F: 177—178°; sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (LIPP). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Tafeln. F: 185—186° (Zers.); fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem

Wasser (LIPP). — Pikrat. Gelbe Prismen oder Nadeln. F: 193—194°; sehr schwer löslich in Wasser (LIPP).

1-Äthyl-3-vinyl-piperidin $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—CH\cdot CH:CH_2 \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2481, 2482; *A.* **409** [1915], 93, 122. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—185° (LADENBURG, KRÜGEL, *A.* **304**, 61). — Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Kp_{731}: 185—190° (LIPP, W., *A.* **409**, 122; vgl. LA., K.). Schwer löslich in Wasser (LA., K.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Krystallinisch. F: 44—45° (LA., K.). — $C_9H_{17}N + HCl + 3HgCl_2$. Krystallinisch. Beginnt bei 155° zu erweichen, schmilzt sehr unscharf (LIPP, W., *A.* **409**, 123). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 175—176° (Zers.) (LIPP, W., *A.* **409**, 123).

6. ***2.3-Dimethyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2.3-Dimethyl-Δ²-piperidein, N.γ.α'.β'-Tetrahydro-α.β-lutidin*** $C_7H_{13}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-3-methyl-hexanon-(2) (Bd. I, S. 701) mit alkoh. Ammoniak (SACHS, *B.* **32**, 62). — Stark wie Piperidin riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt (S.). Kp: 154—156° (S.; vgl. LIPP, WIDNMANN, *A.* **409** [1915], 134). Leicht löslich in Alkohol und Äther; mit Ätherdämpfen flüchtig (S.). — $C_7H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 147° (Zers.) (L., W.; vgl. S.). Schwer löslich in Äther (S.). — $C_7H_{13}N + HCl + 5$ (S.) oder 6 (L., W.) $HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 211° (Zers.) (S.), 205—206° (Zers.) (L., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (L., W.; vgl. S.). — Pikrat $C_7H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 155° (L., W.; vgl. S.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

1.2.3-Trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Methyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α.β-lutidin $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf 6-Brom-3-methyl-hexanon-(2) (SACHS, *B.* **32**, 63). — Öl. Kp: 165—167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Sehr leicht flüchtig mit Wasser-, weniger mit Äther-Dampf. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 158° (Zers.). Unlöslich in Äther. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 152°. Schwer löslich in Äther.

7. ***1.2-Äthylen-piperidin, Conidin*** $C_7H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung der vom Namen „Conidin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema (vgl. LÖFFLER, PLÖCKE, *B.* **40**, 1311).

$$\begin{array}{l} \quad 6 \quad\; 5 \quad\;\; 4 \quad\; 3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH_2 \\ \quad 7 \quad\; 8 \quad\;\; 1 \quad\; 2 \end{array}$$

Conidin-hydroxyäthylat $C_9H_{19}ON = C_7H_{13}N(C_2H_5)\cdot OH$. Wurde in Form von zwei, durch ihre Platinchloridsalze sich unterscheidenden Chloräthylaten erhalten.

a) Conidin-chloräthylat, dessen Chloroplatinat bei 178° schmilzt, $C_9H_{18}N\cdot Cl$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 1-Äthyl-2-[β-jod-äthyl]-piperidin mit absol. Alkohol und Digerieren des entstandenen Conidin-jodäthylats mit Silberchlorid (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1339). — Liefert beim Eindampfen der konzentrierten wäßrigen Lösung und Destillieren des Reaktionsgemisches unter 65 mm Druck das 1-Äthyl-2-[β-chlor-äthyl]-piperidin, dessen Chloroplatinat bei 168—170° schmilzt. — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle. F: 178° (Zers.).

b) Conidin-chloräthylat, dessen Chloroplatinat bei 192—193° schmilzt, $C_9H_{18}N\cdot Cl$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 1-Äthyl-2-[β-chlor-äthyl]-piperidins, dessen Chloroplatinat bei 168—170° schmilzt, mit absol. Alkohol (L., G., *B.* **40**, 1341). — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 192—193°.

8. ***1.4-Imino-cycloheptan, 2.6-Äthylen-piperidin, 2.5-Trimethylen-pyrrolidin, Nortropan,*** Norhydrotropidin, Tropanin $C_7H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung der vom Namen „Nortropan" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema (vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 2692 Anm.; *A.* **317**, 268). — *B.* Bei der Destillation von salzsaurem Tropan im Chlorwasserstoffstrom (LADENBURG, *B.* **20**, 1649). Beim Kochen von N-Cyan-nortropan mit Säuren (v. BRAUN, *C.* **1909 II**, 1993). Durch Einw. von unterchloriger Säure auf Tropan und Reduktion des entstandenen (nicht näher beschriebenen) N-Chlor-nortropans (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1640, 1641; vgl. v. BRAUN, RÄTH, *B.* **53** [1920], 606). Beim Erhitzen von Tropin (Syst. No. 3108) mit Jodwasserstoffsäure und

$$\begin{array}{l} \quad 7 \qquad 1 \qquad\; 2 \\ H_2C—CH——CH_2 \\ \quad\;\; |\quad NH\,8 \;\; CH_2\,3 \\ H_2C—CH——CH_2 \\ \quad 6 \qquad 5 \qquad\; 4 \end{array}$$

rotem Phosphor im Rohr auf 260° (Ciamician, Silber, *G.* **26** II, 146; *B.* **29**, 484). — Krystallinisch. F: ca. 60°; Kp: ca. 161°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (La.). Zieht an der Luft Kohlensäure an (La.). — Wird beim Behandeln mit Natrium und Alkohol oder Zinn und Salzsäure nicht verändert (La.). Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Nortropan mit Zinkstaub entsteht 2-Äthyl-pyridin neben geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffs (La.). — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: 280° (W., I.), 281° (Zers.) (La.), 285° (Zers.) (Hess, *B.* **51** [1918], 1014; vgl. C., S.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (La.). — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (La.). Triklin pinakoidal (Liweh, *Z. Kr.* **17**, 387; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 871). Verkohlt oberhalb 225°, ohne zu schmelzen (La.).

```
H2C—CH———CH2
 |   |     |
 |  N·CH3  CH2
 |   |     |
H2C—CH———CH2
```

Tropan, Hydrotropidin $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung wie bei Nortropan, S. 140. Zur Konstitution vgl. Willstätter, *B.* [illegible] 1540. — *B.* Bei der trocknen Destillation von Tropan-chlormethylat (W., *B.* **34**, 140; *A.* **317**, 318, 326). Neben Tropidin (S. 177) beim Behandeln von bromwasserstoffsaurem α-Tropidinhydrobromid (S. 142) mit Zink und verd. Schwefelsäure (Merling, *B.* **25**, 3124 Anm. 3; vgl. W., *B.* **30**, 724) oder von jodwasserstoffsaurem 3-Jod-tropan mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (Ladenburg, *B.* **16**, 1408; vgl. W., *B.* **30**, 724); in beiden Fällen nimmt man die Reduktion zweckmäßiger mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in der Kälte vor (W., *A.* **317**, 327). Neben Tropin (Syst. No. 3108) und Pseudotropin (Syst. No. 3108) aus Tropinon (Syst. No. 3180) bei der elektrolytischen Reduktion (W., Veraguth, *B.* **38**, 1985, Anm. 1) oder beim Erwärmen mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Wasserbade (W., Iglauer, *B.* **33**, 1172, 1175; vgl. W., V.). — Flüssigkeit von tropidinähnlichem Geruch (La., *B.* **16**, 1409). Kp: 163° bis 165° (korr.) (W., Waser, *B.* **43** [1910], 1182), 167° (korr.) (W., I.; W., *A.* **317**, 326), 167° bis 169° (La., *B.* **16**, 1409). D^0: 0,9366; D^{15}: 0,9259 (La., *B.* **16**, 1409; vgl. W., *A.* **317**, 326). Mit kaltem Wasser mischbar, in warmem Wasser schwer löslich (W., V.). Ist nicht in aktive Komponenten spaltbar (W., Bode, *B.* **33**, 416). — Liefert bei mehrtägiger Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd Tropan-N-oxyd (M.; vgl. Wernick, Wolffenstein, *B.* **31**, 1553). Ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig (W., *B.* **30**, 724; **33**, 1168; *A.* **317**, 326). Bei der Destillation des Hydrochlorids im Chlorwasserstoffstrom tritt Spaltung in Methylchlorid und Nortropan ein (La., *B.* **20**, 1649). Bei der Einw. von Methyljodid in Methylalkohol in der Kälte entsteht Tropan-jodmethylat (W., *B.* **30**, 724). Liefert mit Bromcyan in Äther neben anderen Produkten N-Cyan-nortropan (v. Braun, *C.* **1909** II, 1993; vgl. v. Br., *B.* **44** [1911], 1253, 1257). — $C_8H_{15}N + HCl$. Krystalle. Hygroskopisch (La., *B.* **16**, 1409). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Blätter (aus Alkohol). F: 242—244° (E. Schmidt, *Ar.* **243**, 576), 245—246° (Hess, *B.* **51** [1918], 1013). Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, schwer in der Kälte (W., *A.* **317**, 326; vgl. La., *B.* **16**, 1409). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Wasser) (La., *B.* **16**, 1409). Monoklin prismatisch (Liweh, *B.* **20**, 1648, Anm. 2; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 863, 872). Wurde von W., I. (vgl. auch W., *A.* **317**, 294, 327) aus warmem Wasser in hellorangeroten, breiten Nadeln erhalten, die beim Erkalten der Flüssigkeit in quadratische rote Täfelchen zerfallen (vgl. Hess, *B.* **51** [1918], 1012). F: 219° (Zers.) (W., I.); zersetzt sich bei 229—230° (Hess). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (W., I.), mäßig in kaltem (La., *B.* **16**, 1409; W., I.). — Pikrat. Goldgelbe Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 280—281° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (W., *A.* **317**, 328; vgl. La., *B.* **16**, 1409).

Als nicht ganz reines Tropan ist vielleicht Hydroscopolidin $C_8H_{15}N$ (s. bei Scopolin, Syst. No. 4219) zu betrachten.

Tropan-N-oxyd $C_8H_{15}ON = C_7H_{12}N(CH_3)(:O)$. Zur Konstitution vgl. Wernick, Wolffenstein, *B.* **31**, 1553. — *B.* Bei mehrtägiger Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd auf Tropan (Merling, *B.* **25**, 3124). — Krystallinisch. Hygroskopisch (M.). — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 228° (Zers.); leicht löslich (M.).

Tropan-hydroxymethylat $C_9H_{19}ON = C_7H_{12}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Chlormethylat entsteht beim Erhitzen der cis- oder der trans-Form des 4-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptans (Bd. XII, S. 9) auf 100° bezw. 200° (Willstätter, *B.* **34**, 138, 140; *A.* **317**, 302, 318, 322, 330). Das Jodmethylat bildet sich aus Tropan bei der Einw. von Methyljodid in Methylalkohol in der Kälte (W., *B.* **30**, 724; *A.* **317**, 325), aus 3-Brom-tropan-jodmethylat durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure (W., *B.* **34**, 3164; *A.* **326**, 25, 35), aus 2-Brom-tropan-brommethylat (W., *B.* **33**, 369; **34**, 142; *A.* **317**, 351, 357) oder aus 6-Brom-tropan-brommethylat (W., *B.* **33**, 369) durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Jodwasserstoffsäure. — Bei der Destillation der aus dem Jodmethylat durch Silberoxyd gewonnenen stark alkalischen Lösung des Hydroxymethylats erhält man 4-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Bd. XII, S. 34) und etwas Tropan (W., *B.* **30**, 725; **31**, 1543; *A.* **317**, 276, 294). Das Chlormethylat zerfällt bei der trocknen Destillation in Tropan und Methylchlorid (W., *B.* **34**, 140; *A.* **317**, 318, 324, 326). — $C_9H_{18}N \cdot Cl$. Tafeln (aus Alkohol). Hygroskopisch (W., *B.* **34**, 140). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (W., *A.* **317**, 324). — $C_9H_{18}N \cdot I$. *B.*

S. 141. Entsteht auch beim Behandeln des Chlormethylats mit Kaliumjodid (W., *A.* **317**, 322, 325). Würfel (aus Wasser). Bleibt beim Erhitzen bis 300° unverändert. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und kaltem Wasser (W., *A.* **317**, 325; vgl. W., *B.* **30**, 724). — $C_9H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$ (im Vakuum getrocknet). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 290°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol (W., *A.* **317**, 324; vgl. W., *B.* **30**, 725; **34**, 140).

Nortropan-N-carbonsäure-nitril, N-Cyan-nortropan $C_8H_{12}N_2 = C_7H_{12}N\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Tropan in Äther (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1993; vgl. v. B., *B.* **44** [1911], 1253, 1257). — F: 107° (v. B., *C.* **1909** II, 1993). — Liefert beim Kochen mit Säuren Nortropan (v. B., *C.* **1909** II, 1993).

N-Nitroso-nortropan $C_7H_{12}ON_2 = C_7H_{12}N\cdot NO$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Nortropan mit Natriumnitrit-Lösung (LADENBURG, *B.* **20**, 1649; CIAMICIAN, SILBER, *G.* **26** II, 147, 148; *B.* **29**, 484). — Krystalle (aus Äther, Petroläther oder Wasser). F: 135° (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1641), 139° (C., S.). Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (L.). Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure (L.). — Beim Erwärmen der salzsauren Lösung im Chlorwasserstoffstrom entsteht salzsaures Nortropan (L.).

3-Chlor-tropan $C_8H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Tropin (Syst. No. 3108) mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1991). — Schwach riechendes Öl. Kp_{21}: 105—105,5°; sehr schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser (W., V.). — $C_8H_{14}NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln; F: 204—206° (VAN SON, *C.* **1898** II, 666). — Chloroplatinat. F: 226—227° (v. S.).

H_2C—CH——CH_2 | $N\cdot CH_3$ $CHCl$ | H_2C—CH——CH_2

3-Chlor-tropan ist der Hauptbestandteil des von HESSE, *A.* **277**, 297 beschriebenen Bellatropins (MAX POLONOVSKI, MICHEL POLONOVSKI, *C. r.* **188** [1929], 180; *Bl.* [4] **45** [1929], 304).

2-Brom-tropan-hydroxymethylat $C_9H_{18}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Brommethylat entsteht durch Addition von Brom an 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Bd. XII, S. 34) und Eindampfen der äther. Lösung des entstandenen Dibromids (WILLSTÄTTER, *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 276, 302, 353). — Das Brommethylat liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Jodwasserstoffsäure Tropan-jodmethylat (W., *B.* **33**, 369; **34**, 142; *A.* **317**, 351, 357), bei der Einw. von Zink und verd. Schwefelsäure oder von Natriumamalgam 4-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Bd. XII, S. 34) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 277, 297, 301, 351; **326**, 24). Beim Kochen des Brommethylats mit Natronlauge entsteht Tropidin-brommethylat (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 276, 302, 348, 349, 358). — $C_9H_{17}BrN\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). F: 296° (Zers.); unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (W., *A.* **317**, 354; vgl. W., *B.* **34**, 142). — $C_9H_{17}BrN\cdot I$. *B.* Beim Zusatz von Kaliumjodid zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Brommethylats (W., *A.* **317**, 356). Prismen (aus Alkohol). F: ca. 262° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $2C_9H_{17}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). F: 246—247° (Zers.) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 356). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

H_2C—CH————$CHBr$ | $N(CH_3)_2\cdot OH$ CH_2 | H_2C—CH————CH_2

3-Brom-tropan $C_8H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel. Ist in zwei diastereoisomeren Formen bekannt (vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1870; *A.* **326**, 28).

H_2C—CH——CH_2 | $N\cdot CH_3$ $CHBr$ | H_2C—CH——CH_2

a) α-Form, α-Tropidinhydrobromid $C_8H_{14}NBr$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Tropidin (S. 177) mit gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr im Wasserbad (EINHORN, *B.* **23**, 2890; WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 23, 31; MERCK, D. R. P. 133564; *Frdl.* **6**, 1151; *C.* **1902** II, 491) oder beim Erhitzen von Tropin (Syst. No. 3108) mit überschüssiger, gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 170—180° (VAN SON, *C.* **1898** II, 666; E. SCHMIDT, KIRCHER, *C.* **1908** I, 1467; vgl. E., *B.* **23**, 2891). Die freie Base läßt sich durch Alkalien, Alkalicarbonate oder Ammoniak abscheiden (E.; W., *A.* **326**, 33). — Flüssigkeit. In konz. Zustand geruchlos, in verd. Zustand stark narkotisch und süßlich riechend (W., *A.* **326**, 33). $Kp_{17,5}$: 109—109,5° (W., *B.* **34**, 3164; *A.* **326**, 33). $D_4^{15,75}$: 1,3682 (W., *A.* **326**, 33). Sehr schwer löslich in Wasser (W., *A.* **326**, 34). — Bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure entstehen Tropan und Tropidin (MERLING, *B.* **25**, 3124 Anm. 3; W., *B.* **30**, 724; vgl. W., *A.* **317**, 327). Liefert beim Erhitzen mit Wasser, wäßr. Lösungen von Salzen oder mit verd. Mineralsäuren im Rohr auf ca. 200° Pseudotropin (Syst. No. 3108) und Tropidin (W., *B.* **34**, 3165; *A.* **326**, 25, 36; MERCK). Beim Behandeln mit Natriumhydroxyd oder alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad, beim Erwärmen mit Natriumäthylat in äther. Lösung oder bei längerer Einw. von wasserfreiem Ammoniak entsteht in geringer Menge Tropidin (W., *B.* **34**, 3165; *A.* **326**, 25,32). Zur Einw. von Silberoxyd und von

essigsauren Salzen vgl. W., *B.* **34**, 3165; *A.* **326**, 25, 32; VAN SON, *C.* **1898** II, 889. Bei der Zersetzung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Silbernitrat erhielten E. SCHMIDT, KIRCHER eine Verbindung $C_8H_{13}N$, deren Chloroplatinat $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ bei 160—161° (Zers.) schmilzt (vgl. v. SON, *C.* **1898** II, 889; W., *B.* **34**, 3165). Beim Behandeln mit Methyljodid in Äther entsteht 3-Brom-tropan-jodmethylat (W., *A.* **326**, 35). — $C_8H_{14}NBr + HCl$. Prismen. F: 204—205°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (v. SON, *C.* **1898** II, 666). — $C_8H_{14}NBr + HBr$. Blätter (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 213° (W., *A.* **326**, 31), 216—217° (v. SON, *C.* **1898** II, 666; E. SCH., K.), 219—220° (E.). Leicht löslich in Wasser (v. SON, *C.* **1898** II, 666; E.), ziemlich leicht in heißem Alkohol (W., *A.* **326**, 31), unlöslich in Äther (v. SON, *C.* **1898** II, 666). — $C_8H_{14}NBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln; goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 157—158° (W., *A.* **326**, 34), 170° (v. SON, *C.* **1898** II, 666; E. SCH., K.). Leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser (W., *A.* **326**, 34). — $C_8H_{14}NBr + HCl + HgCl_2$. Krystalle. F: 165° (v. SON, *C.* **1898** II, 666). — $2C_8H_{14}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 210—211° (Zers.) (W., *A.* **326**, 34), 215—216° (E. SCH., K.), 218—220° (v. SON, *C.* **1898** II, 666). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (W., *A.* **326**, 34).

b) *β*-Form, *β*-Tropidinhydrobromid $C_8H_{14}NBr$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht in sehr geringer Menge neben bromwasserstoffsaurem α-Tropidinhydrobromid bei 24-stdg. Erhitzen von Tropidin (S. 177) mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 100°; man trennt die Salze durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem das bromwasserstoffsaure α-Tropidinhydrobromid schwerer löslich ist, und fällt die Base mit Kaliumcarbonat (EINHORN, *B.* **23**, 2890, 2892; vgl. WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 23, 24, 27, 28). — Stark riechendes Öl; löslich in Äther (E.). — Durch sukzessive Behandlung mit Natriumacetat und Natronlauge entsteht in geringer Menge Tropin (Syst. No. 3108) (E.; vgl. W., *A.* **326**, 24, 27, 28). — $C_8H_{14}NBr + HBr + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 105°; F: 113—114° (E.).

3-Brom-tropan-hydroxymethylat $C_9H_{18}ONBr = C_7H_{11}BrN(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Brommethylat bezw. Jodmethylat entsteht bei der Einw. von Methylbromid bezw. Methyljodid auf α-Tropidinhydrobromid in Äther (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 35). — Das Jodmethylat liefert bei der Einw. von Reduktionsmitteln, z. B. Zink und Schwefelsäure, Tropan-jodmethylat (W., *B.* **34**, 3164; *A.* **326**, 25, 35). Beim Kochen des Brommethylats mit Natronlauge entsteht Tropidin-brommethylat (W., *A.* **326**, 36). — $C_9H_{17}BrN\cdot Br$. Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (W., *A.* **326**, 35). — $C_9H_{17}BrN\cdot I$. Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser (W., *A.* **326**, 35). — $2C_9H_{17}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 247—248° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (W., *A.* **326**, 36).

6-Brom-tropan-hydroxymethylat $C_9H_{18}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Brommethylat entsteht durch Addition von Brom an 4-Dimethylamino-hepten-(1) (Bd. XII, S. 34) und Eindampfen der äther. Lösung des entstandenen Dibromids (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 302, 352, 364). — Das Brommethylat liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Jodwasserstoffsäure Tropan-jodmethylat (W., *B.* **33**, 369), bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Natriumamalgam 4-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (W., *A.* **317**, 297). Bei der Einw. von Alkalien auf das Brommethylat scheint hauptsächlich Isotropidin-brommethylat zu entstehen (W., *B.* **34**, 135; *A.* **317**, 352, 365). — $C_9H_{17}BrN\cdot Br$. Krystallinisch. Bleibt bis 300° unverändert (W., *A.* **317**, 365). — $2C_9H_{17}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 250° (Zers.); schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (W., *A.* **317**, 365).

```
 H2C—CH————————CH2
  |   N(CH3)2·OH CH2
BrHC—CH————————CH2
```

2.3-Dibrom-tropan, Tropidindibromid $C_8H_{13}NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Tropidin in Eisessig in der Wärme, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure und Fällen mit Kaliumcarbonat (EINHORN, *B.* **23**, 2893). — Blättchen (aus Alkohol). F: 66—67,5°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

```
H2C—CH————CHBr
 |   N·CH3 CHBr
H2C—CH————CH2
```

2-Jod-tropan-hydroxymethylat $C_9H_{18}ONI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodmethylat entsteht aus 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Bd. XII, S. 34) und Jod in Chloroform unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 357). — $C_9H_{17}IN\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 251—252° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

```
H2C—CH————————CHI
 |   N(CH3)2·OH CH2
H2C—CH————————CH2
```

3-Jod-tropan $C_8H_{14}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) im Rohr auf 100° (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 24, 30; MERCK, D. R. P. 133564; *Frdl.* **6**, 1151; *C.* **1902** II, 491) oder (neben Tropidin) beim Erhitzen

```
H2C—CH————CH2
 |   N·CH3 CHI
H2C—CH————CH2
```

von Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140° (LADENBURG, *A.* **217**, 123; *B.* **16**, 1408; VAN SON, *C.* **1898** II, 665). Die freie Base erhält man durch Behandeln des Salzes mit Alkalien (W., *A.* **326**, 31; M.). — Stark lichtbrechendes Öl; zersetzt sich beim Erhitzen (W., *A.* **326**, 31; M.). Löslich in Äther (W., *A.* **326**, 31). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure entstehen Tropan und Tropidin (L., *B.* **16**, 1408; W., *B.* **30**, 724; vgl. W., *A.* **317**, 327). Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure im Rohr auf 185—190° Pseudotropin und Tropidin (M.). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd erhielt LADENBURG, *A.* **217**, 126 eine Base $C_8H_{15}ON$ („Metatropin") [Erstarrt nicht bei —30°; Kp: 237° bis 239°; Hydrochlorid $C_8H_{15}ON + HCl$, Tafeln] (vgl. W., *A.* **326**, 32). Einw. von Silbernitrat: v. S., *C.* **1898** II, 666, 889; vgl. W., *A.* **326**, 32. — $C_8H_{14}NI + HCl$. *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberchlorid auf das jodwasserstoffsaure Salz in wäßr. Lösung (v. S., *C.* **1898** II, 666; vgl. L., *A.* **217**, 125). Platten (aus Alkohol). F: 182° (v. S., *C.* **1898** II, 666). — $C_8H_{14}NI + HI$. Stark lichtbrechende Tafeln (aus Wasser). F: 197° (W., *A.* **326**, 30; M.), 205—206° (v. S., *C.* **1898** II, 666). Sehr leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (W., *A.* **326**, 30; M.; vgl. L., *A.* **217**, 125). — $C_8H_{14}NI + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 167° bis 168° (v. S., *C.* **1898** II, 666; vgl. L., *A.* **217**, 125). — $C_8H_{14}NI + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 140—141° (v. S., *C.* **1898** II, 666). — $2C_8H_{14}NI + 2HCl + PtCl_4$. Granatrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser) oder braune Prismen. F: 200° (v. S., *C.* **1898** II, 666). Schwer löslich in Wasser (L., *A.* **217**, 125).

9. ***1.4-Äthylen-piperidin, Chinuclidin*** $C_7H_{13}N$, Formel I. Stellungsbezeichnung für die vom Namen „Chinuclidin" (vgl. KOENIGS, *B.* **37**, 3244) abgeleiteten Namen s. in Formel II und III. — *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 4-[β-Jod-äthyl]-piperidin in Äther (LÖFFLER, STIETZEL, *B.* **42**, 130). — Die freie Base bildet Krystalle vom Schmelzpunkt

```
        H2C—CH—CH2               5    4       3                  γ
         |   |   |              H2C—CH——CH2           β' H2C—CH—CH2 β
         |  CH2  |               |   |       |             |   |    |
   I.    |   |   |        II.    |  CH2 8    |      III.   |  CH2   |
         |  CH2  |               |   |       |             |   |    |
         |   |   |               |  CH2 7    |             |  CH2   |
        H2C—N——CH2               |   |       |             |   |    |
                                H2C—N———CH2           α' H2C—N——CH2 α
                                 6   1       2
```

158°; ist sehr leicht flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (MEISENHEIMER, *A.* **420** [1920], 194, 217; vgl. L., ST.). — Pikrat $C_7H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 275—276°; löslich in 35—40 Tln. heißem Alkohol (M.; vgl. L., ST.).

Chinuclidin-hydroxyäthylat $C_9H_{19}ON = C_7H_{13}N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodäthylat entsteht aus Chinuclidin und Äthyljodid in Äther (LÖFFLER, STIETZEL, *B.* **42**, 131; vgl. MEISENHEIMER, *A.* **420** [1920], 218). — Jodäthylat. Tafeln (aus Alkohol und Äther); schwach hygroskopisch (M.; vgl. L., ST.). — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Aus dem Jodäthylat durch Zusatz von Silberchlorid und Platinchlorid (L., ST.; vgl. M.). Blättchen (aus Wasser). F: 271—272° (Zers.) (M.; vgl. L., ST.).

5. Stammkerne $C_8H_{15}N$.

1. ***2-Propyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2-Propyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2-Propyl-Δ²-piperidein, γ-Conicein*** $C_8H_{15}N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ / $H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *V.* γ-Conicein kommt im Pericarp von Conium maculatum (Schierling) vor; findet sich daher in rohem d-Coniin (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 302). — *B.* Durch Kochen der Kaliumverbindung des Butyrylessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 684) mit N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid in Benzol und Erhitzen des entstandenen rohen α-[γ-Phthalimido-propyl]-butyrylessigsäure-äthylesters mit verd. Schwefelsäure (GABRIEL, *B.* **42**, 4060). Beim Erhitzen von Propyl-[δ-benzamino-butyl]-keton (Bd. IX, S. 211) oder von Propyl-[δ-anisoylamino-butyl]-keton (Bd. X, S. 166) mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3099). Man versetzt eine verd. Lösung von 1 Mol salzsaurem d-Coniin mit 1 Mol Brom und dann mit 2 Mol 5%iger Natronlauge und erwärmt ½ Stde. auf dem Wasserbad (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 111). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf N-Chlor-d-coniin (S. 117) (LELLMANN, *B.* **22**, 1001). Neben harzigen Produkten beim Behandeln von N-Brom-d-coniin mit Natronlauge (H., *B.* **18**, 111). Beim Behandeln von Tribromoxyconiin (S. 112) mit Zinn + Salzsäure (H., *B.* **18**, 123). Neben l-β-Conicein und l-Iso-[2-propenyl-piperidin] beim Erhitzen von Conhydrin (Syst. No. 3105) mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoff-Strom auf 125° (LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* **42**, 935, 945). Neben l-β-Conicein, l-Iso-[2-propenyl-piperidin] und α-Conicein beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf

200—220° (Lö., Tsch., *B.* **42**, 945, 946). — Zur Isolierung und Reindarstellung von γ-Conicein eignen sich die Doppelsalze mit Zinntetrachlorid (H., *B.* **18**, 112) und Cadmiumjodid (Lö., Tsch., *B.* **42**, 945). Trennung des γ-Coniceins von d-Coniin durch die verschiedene Löslichkeit der Hydrochloride in Aceton: Wo., *B.* **28**, 302. Trennung von d-Coniin und anderen Conium-Alkaloiden durch Benzoylierung und Spaltung des Benzoylprodukts mit Salzsäure: v. Braun, *B.* **38**, 3108. — Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Bleibt bei —50° flüssig (H., *B.* **18**, 113). Kp_{763}: 172° (Lö., Tsch., *B.* **42**, 946), 173—174° (korr.); Kp_{14}: 64—65° (v. Braun, St., *B.* **38**, 3100); Kp_{746}: 171—172° (Wo., *B.* **28**, 303); Kp_{24}: 76,8° (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 382). D_4^{15}: 0,8753 (Lö., Tsch., *B.* **42**, 946); $D_4^{18,4}$: 0,8740 (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{18,4}$: 1,4581; $n_D^{18,4}$: 1,4607; $n_\gamma^{18,4}$: 1,4725 (Brühl). Schwer löslich in Wasser (H., *B.* **18**, 113). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (H.). Die Salze sind meist zerfließlich (H.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren dunkel (Wo., *B.* **28**, 303). Wird bei Behandlung mit Natrium + Alkohol (Wo., *B.* **29**, 1956) oder mit Zinn + Salzsäure (Lellmann, Müller, *B.* **23**, 684) zu dl-Coniin reduziert. Gibt beim Destillieren seines Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Zinkstaub 2-Propyl-pyridin (Le., Mü.). Liefert bei der Einw. von Brom und Natronlauge Tribromoxyconiin (H., *B.* **18**, 124). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° unverändert (H.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures γ-Conicein in wäßr. Lösung entsteht unter Stickstoffentwicklung neben harzigen Produkten ein aromatisch riechendes, bei ca. 150° siedendes Öl (v. Braun, St., *B.* **38**, 3104). γ-Conicein gibt beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge das Jodid der Verbindung $C_{11}H_{25}O_2N$ (s. u.) (H.; vgl. v. Braun, St., *B.* **38**, 3105). Mit Benzaldehyd entsteht die Verbindung $C_{15}H_{21}ON$ (s. u.) (v. Braun, St.). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid erhält man N-Acetyl-γ-conicein (S. 146) (H.). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht Propyl-[δ-benzamino-butyl]-keton (v. Braun, St.).

γ-Conicein ist viel giftiger als d-Coniin (Kronecker, *B.* **18**, 113; Wo., *B.* **28**, 305).

Die beim Erwärmen auf dem Wasserbade auftretende grüne, später in Rot übergehende Färbung des γ-Conicein-hydrochlorids (vgl. H., *B.* **18**, 114) tritt nur dann in charakteristischer Weise auf, wenn die Base unter gewöhnlichem Druck destilliert worden war; bei Präparaten, die im Vakuum fraktioniert wurden, zeigt sie sich nur schwach, und bei ausschließlich mit Wasserdampf übergetriebenem γ-Conicein bleibt sie ganz aus (v. Braun, St., *B.* **38**, 3099; vgl. Gabriel, *B.* **42**, 4061). Farbreaktionen zur Unterscheidung des γ-Coniceins von verwandten und anderen Alkaloiden: Dilling, *C.* **1909** II, 1351.

Hydrochlorid. Hygroskopisch. F: 143° (Wolffenstein, *B.* **28**, 304). — Hydrobromid. F: 139° (Wo.). — Hydrojodid. F: 102°; sehr leicht löslich in Aceton (Wo.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus lauwarmer 50%iger Essigsäure). F: 69—70° (Wo.; v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3099; Gabriel, *B.* **42**, 4062). Sehr leicht löslich in Alkohol (v. B., St.), schwer löslich in Wasser (Hofmann, *B.* **18**, 114). — $C_8H_{15}N + HI + CdI_2$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Wasser). F: 146—147°; schwer löslich in kaltem Wasser (Löffler, Tschunke, *B.* **42**, 945). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + SnCl_4$ (bei 100°). Gezahnte Blättchen (aus Alkohol) (H., *B.* **18**, 113, 114). F: ca. 232° (Zers.) (Ga.), ca. 215° (Zers.) (Wo.). Leicht löslich in warmem Wasser (Wo.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.) (v. B., St.), 192° (Lö., Tsch.), 188° (Zers.) (Ga.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 2,4 Tle. Salz (H.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser (v. B., St.). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 62° (Wo.), 72—73° (v. B., St.), 78° (Lö., Tsch.).

Verbindung von γ-Conicein mit Benzaldehyd $C_{15}H_{21}ON = C_8H_{15}N + C_7H_6O$. *B.* Durch Mischen äquimolekularer Mengen der Komponenten (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3103). — Rotgelbes, zähes Öl. Löslich in Alkohol und Äther; aus der Lösung in Alkalien durch Säuren unverändert fällbar. In saurer Lösung sehr zersetzlich. — $2C_{15}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{11}H_{25}O_2N$. Zur Konstitution vgl. v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3105. — *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von γ-Conicein mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge (A. W. Hofmann, *B.* **18**, 117). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Methylalkohol, Trimethylamin, eine Verbindung $C_{10}H_{21}ON$ (s. u.) und eine Verbindung $C_8H_{14}O$ (s. u.) (H.). — $C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. Schwer löslich (H.). — $2C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (H.).

Verbindung $C_{10}H_{21}ON$, „Dimethyloxyconiin". Zur Konstitution vgl. v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3105. — *B.* Bei der Destillation der Verbindung $C_{11}H_{25}O_2N$ (s. o.) (A. W. Hofmann, *B.* **18**, 118). — Flüssig. Kp: 225—226°; schwer löslich in Wasser; reagiert stark alkalisch; entwickelt mit Natrium Wasserstoff (H.). — Die Salze krystallisieren schwer und sind meist sehr leicht löslich (H.). — $C_{10}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich (H.).

Verbindung $C_8H_{14}O$. Zur Konstitution vgl. v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3105. — *B.* Bei der Destillation der Verbindung $C_{11}H_{25}O_2N$ (s. o.) (A. W. Hofmann, *B.* **18**, 120). —

Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch. Kp: 165—166°; unlöslich in Wasser; entwickelt mit Natrium Wasserstoff (H.).

1-Acetyl-2-propyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, N-Acetyl-γ-conicein $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_7N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Conicein und Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 116). — Flüssig. Kp: 252—255°. Unlöslich in Wasser.

2. ***2-Propyl-pyridin-tetrahydrid-(1.2.3.6 oder 1.2.3.4), 2-Propyl-1.2.3.6 oder 1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, 2-Propyl-$\Delta^{4 \text{ oder } 5}$-piperidein, Pseudoconicein*** $C_8H_{15}N$ = $\begin{matrix} HC:CH \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Formulierung vgl. SPÄTH, KUFFNER, ENSFELLNER, *B.* **66** [1933], 591, 593. — *B.* Beim Erhitzen von Pseudoconhydrin (Syst. No. 3105) mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 110—120° (LÖFFLER, *B.* **42**, 122). — Öl. Kp: 171—172°; D_4^{15}: 0,8776; $[\alpha]_D^{15}$: +122,6° (L.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung; gibt ein Nitrosamin; lagert Jodwasserstoff an unter Bildung eines jodwasserstoffsauren 4 oder 6-Jod-d-coniins vom Schmelzpunkt 182° (S. 118) (L.). Physiologische Wirkung: ALBAHARY, LÖFFLER, *C. r.* **147**, 998. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol-Aceton). F: 205—206° (L.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 153—154° (L.).

3. ***2-Propenyl-piperidin, α-Propenyl-piperidin*** [1]) $C_8H_{15}N$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH:CH \cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) ***Festes 2-Propenyl-piperidin, β-Conicein*** $C_8H_{15}N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_5H_9NH$.

α) Inaktive Form, dl-β-Conicein. *B.* Neben inaktivem Iso-[2-propenyl-piperidin] beim Erhitzen von inaktivem Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°) (Syst. No. 3105) mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 100° (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* **42**, 109). — Nadeln von charakteristischem Geruch. F: 18°. Kp_{753}: 168,5—170°. Ist sehr flüchtig. D_4^{15}: 0,8716. Wird durch d-Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten gespalten. — Gibt ein Nitrosamin. Lagert Jodwasserstoff an unter Bildung von 2^2-Jod-dl-coniin (S. 119). — $C_8H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 206—207°. Schwer löslich in Aceton, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 107—108°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (aus Wasser). F: 184°. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114,5°.

β) Rechtsdrehende Form, d-β-Conicein. *B.* Das saure d-weinsaure Salz des d-β-Coniceins scheidet sich aus, wenn man die wäßr. Lösung von äquimolekularen Mengen dl-β-Conicein und d-Weinsäure mit einem Krystall von l-weinsaurem l-β-Conicein impft und im Vakuum stehen läßt (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* **42**, 110). — Nadeln. F: 38,5—39°. $[\alpha]_D^{16}$: +49,9°. — $C_8H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 181—182°. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 123—124°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 175—177°. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 62—63°.

γ) Linksdrehende Form, l-β-Conicein. Zur Konfiguration vgl. LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* **42**, 932. — *B.* Beim Kochen von 2^2-Chlor-l-coniin mit alkoh. Kali, neben linksdrehendem Iso-[2-propenyl-piperidin] und geringen Mengen bicyclischer Basen (Lö., TSCH., *B.* **42**, 939). Neben anderen Produkten bei der Destillation von trocknem jodwasserstoffsaurem 2^2-Jod-l-coniin (S. 118) mit Calciumoxyd (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 23; vgl. auch LELLMANN, *A.* **259**, 204). Man spaltet dl-β-Conicein mit d-Weinsäure; aus den Mutterlaugen des sauren d-weinsauren d-β-Coniceins regeneriert man die Base und reinigt sie durch Überführung in das saure l-weinsaure Salz (Lö., FRIEDRICH, *B.* **42**, 111). Neben l-Iso-[2-propenyl-piperidin] und γ-Conicein beim Erhitzen von Conhydrin mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 125° (Lö., TSCH., *B.* **42**, 935; vgl. Lö., *B.* **38**, 3327). Neben α-Conicein, l-Iso-[2-propenyl-piperidin] und γ-Conicein beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf 220° (H., *B.* **18**, 7, 16; vgl. Lö., TSCH., *B.* **42**, 945, 946). — Nadeln. Riecht wie Coniin (H., *B.* **18**, 18). F: 41° (H.), 40—41° (Lö., *B.* **38**, 3327), 39,5—40,5° (Lö., F.). E: 37° (Lö.). Kp: 168° (H.), 168,5—169° (Lö.). Sehr flüchtig (H.). D_4^{50}: 0,8520; $[\alpha]_D^{45}$: —50,5° (Lö., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (H.). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (Lö.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (H.). Reduziert verd. Kaliumpermanganat-Lösung sofort (Lö.). Wird durch Natrium in Alkohol nicht reduziert (Lö., F.). Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub in eiskalter Lösung l-Coniin (Lö., F.). Gibt mit

---

[1]) Die unter dieser Nummer behandelten diastereoisomeren Formen des α-Propenyl-piperidins sind in der Originalliteratur, bevor ihre Konstitution vollständig erkannt war, als „α-Allyl-piperidin" und „Iso-α-allyl-piperidin" unterschieden worden. Ein wirkliches α-Allyl-piperidin s. unter Nr. 4.

salpetriger Säure ein (nicht beschriebenes) Nitrosamin (Lö.). Gibt beim Erhitzen mit bei —16° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° chlorwasserstoffsaures 2^2-Chlor-l-coniin (Lö., TSCH.). Durch Einw. von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 100° entsteht jodwasserstoffsaures 2^2-Jod-l-coniin (Lö., TSCH.; vgl. Lö., F.). — Physiologische Wirkung: KRONECKER, *B.* **18**, 19; ALBAHARY, LÖFFLER, *C. r.* **147**, 998. — $C_8H_{15}N + HCl$ (bei 100°). Prismen; Nadeln (aus Alkohol + Äther). Luftbeständig (H.). F: 182° bis 183° (Lö., F.). Sehr leicht löslich in Wasser (H.), schwerer in Alkohol (Lö.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Tafeln (H.); Nadeln (Lö.). F: 122,5°; schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol; zersetzt sich beim Lösen in heißem Wasser (Lö.). — Chloroplatinat. Krystalle. F: 176° (Lö., F.). — Salz der l-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 63° (Lö., F.).

N.N-Dimethyl-l-β-coniceiniumhydroxyd $C_{10}H_{21}ON = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_5H_9N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus l-β-Conicein und Methyljodid in Gegenwart von alkoh. Natronlauge (HOFMANN, *B.* **18**, 20). — Jodid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$ (bei 100°). Krystalle. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 200°). Prismen. Leicht löslich.

b) ***Flüssiges 2-Propenyl-piperidin, Iso-[2-propenyl-piperidin]*** $C_8H_{15}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_5H_9NH$.

α) Inaktive Form. *B.* Neben dl-β-Conicein beim Erhitzen von inaktivem Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°) (Syst. No. 3105) mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 100° (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* **42**, 109, 112). — Flüssigkeit. Erstarrt bei —15° zu Nadeln, die unter 0° zerfließen. Kp: 166,5—168,5°. D_4^{15}: 0,8695. Wird durch d-Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten gespalten. Gibt ein (nicht beschriebenes) Nitrosamin. Addiert Jodwasserstoff. — $C_8H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 186—187°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 138—139°.

β) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung von inaktivem Iso-[2-propenyl-piperidin] mit d-Weinsäure; aus der Lösung krystallisiert zuerst das saure d-weinsaure Salz des rechtsdrehenden Iso-[2-propenyl-piperidins] aus (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* **42**, 113). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{15}$: +24,8°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 189—190°. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Wasser). Enthält Krystallwasser. F: 70—71°.

γ) Linksdrehende Form. Zur Konfiguration vgl. LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* **42**, 932. — *B.* Neben l-β-Conicein und geringen Mengen bicyclischer Basen beim Kochen von 2^2-Chlor-l-coniin mit alkoh. Kalilauge (Lö., TSCH., *B.* **42**, 939). Durch Spaltung von inakt. Iso-[2-propenyl-piperidin] mit d-Weinsäure (LÖFFLER, FRIEDRICH, *B.* **42**, 114). Neben l-β-Conicein und γ-Conicein beim Erhitzen von Conhydrin mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 125° (Lö., TSCH., *B.* **42**, 935; vgl. Lö., *B.* **38**, 3327, 3328; Lö., F., *B.* **42**, 114). Neben l-β-Conicein, γ-Conicein und α-Conicein beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf 200—220° (Lö., TSCH., *B.* **42**, 945, 946). — Öl. Kp: 169,5—170°; D_4^{15}: 0,8672; $[\alpha]_D^{15}$: —29,0° (Lö., TSCH.). — Durch Einw. von bei —16° mit Chlorwasserstoff gesättigter Salzsäure im Rohr bei 100° entsteht salzsaures 2^2-Chlor-l-coniin; durch Einw. von bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 100° entsteht jodwasserstoffsaures 2^2-Jod-l-coniin (Lö., TSCH.).

4. ***2-Allyl-piperidin, α-Allyl-piperidin*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$.

B. In geringer Menge neben viel inakt. δ-Conicein beim Erhitzen von 2-[γ-Oxy-propyl]-piperidin (Syst. No. 3105) mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 160—165° oder mit Phosphorpentoxyd auf 135° (LÖFFLER, FLÜGEL, *B.* **42**, 3426). — Flüssigkeit von charakteristischem Coniceingeruch. Kp: 170—171°. D_4^{15}: 0,8823. Entfärbt alkal. Kaliumpermanganat-Lösung. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 202—203°. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 101°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 174°.

5. ***2-Isopropyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2-Isopropyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2-Isopropyl-Δ²-piperidein*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$.

B. Bei der Einw. von Brom und Alkalilauge auf inakt. 2-Isopropyl-piperidin (S. 120) (LADENBURG, *B.* **20**, 1646; SOBECKI, *B.* **41**, 4109). Als Hauptprodukt neben 2-Isopropenyl-piperidin beim Erhitzen von 2-[α-Oxy-isopropyl]-piperidin (Syst. No. 3105) mit Phosphorpentoxyd auf 80° (S., *B.* **41**, 4108). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 164—166° (korr.) (S.). D^{21}: 0,8727; 0,8731 (S.). — Entfärbt nur träge schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung (S.). Geht, mit Natrium und Alkohol behandelt, in 2-Isopropyl-piperidin über (S.). Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge eine Verbindung, die sich in ein

Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 145—146° überführen läßt (S.). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln. F: 137—138°; zersetzt sich rasch beim Kochen (S.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 202—203° (S.). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (S.).

6. ***2-Isopropenyl-piperidin, α-Isopropenyl-piperidin*** $C_8H_{15}N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C(CH_3):CH_2\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[β-Oxy-isopropyl]-piperidin (Syst. No. 3105) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr und Destillation des Produkts mit Kalilauge (LADENBURG, ADAM, *B.* **24**, 1675; vgl. KOENIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1344). Beim Erhitzen von 2-[α-Oxy-isopropyl]-piperidin mit Phosphorpentoxyd auf 80°, neben 2-Isopropyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (SOBECKI, *B.* **41**, 4109). — Flüssigkeit. Kp: ca. 160° (S.). Läßt sich mittels d-Weinsäure in die opt. akt. Komponenten spalten (S.). — $C_8H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 193° (S.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 118° bis 119° (L., A.). — Chloroplatinat. Nadeln. F: 175—176° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser (S.).

7. ***2-Methyl-3-vinyl-piperidin, α-Methyl-β-vinyl-piperidin*** $C_8H_{15}N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$.

1.2-Dimethyl-3-vinyl-piperidin $C_9H_{17}N$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH\cdot CH:CH_2\\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2482; *A.* **409** [1915], 109. — *B.* Durch Erhitzen von 1.2-Dimethyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin (Syst. No. 3105) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—190° (LADENBURG, BRANDT, *A.* **304**, 83). — Flüssigkeit. Kp_{763}: 179—184° (LA., B.); Kp_{718}: 179—184° (LI., W., *A.* **409**, 109). D^{20}: 0,8797 (LA., B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (LA., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure 1.2-Dimethyl-3-äthyl-piperidin (LA., B.; vgl. LI., W., *A.* **409**, 110). — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (LA., B.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Messinggelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 90—93° (LA., B.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (LI., W., *A.* **409**, 110). — $C_9H_{17}N + HCl + 6HgCl_2$ (LI., W., *A.* **409**, 110; vgl. LA., B.). Krystalle (aus Wasser). F: 185—187° (LI., W., *A.* **409**, 110). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Methylalkohol). F: 147—150° (LA., B.). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 108—110°; ziemlich leicht löslich in Wasser (LA., B.).

1-Äthyl-2-methyl-3-vinyl-piperidin $C_{10}H_{19}N$ = $\begin{array}{l}H_2C—CH_2—CH\cdot CH:CH_2\\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{array}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2482; *A.* **409** [1915], 130. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-2-methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° bis 185° (LADENBURG, ROSENZWEIG, *A.* **304**, 69). — Hellgelbe Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Kp_{763}: 196°. D_4^{22}: 0,8772 (korr.); D^0: 0,8953 (korr.) (LA., R.). Sehr schwer löslich in Wasser (LA., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure 2-Methyl-1.3-diäthyl-piperidin (LA., R.; vgl. LI., W., *A.* **409**, 110). — $C_{10}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 63° (LA., R.). — $C_{10}H_{19}N + HCl + 4HgCl_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 84° (LA., R.). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle. F: 179° (LA., R.).

8. ***2-Methyl-5-äthyl-pyridintetrahydrid, 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin, 2-Methyl-5-äthyl-piperidein*** $C_8H_{15}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_6NH$. *B.* Neben Kopellidin und Isokopellidin (S. 123) bei der Reduktion von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (Syst. No. 3054) mit Natrium in siedendem Alkohol; man behandelt die in Aceton löslichen Hydrobromide des Basengemisches mit Brom in Chloroform, reinigt das so entstandene bromwasserstoffsaure eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidin (S. 123) durch Behandeln mit Essigester, worin es schwer löslich ist, und führt es durch Einw. von Zinkstaub + verd. Schwefelsäure in 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin über (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3929, 3931). — Öl von pyridinartigem Geruch. Kp_{730}: 167—168° (K., B.). — Wird in verdünnt-schwefelsaurer Lösung von angesäuerter Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° sofort oxydiert (K., B.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 220° Kopellidin (K., *B.* **40**, 3207). Gibt mit Brom in Chloroform bromwasserstoffsaures eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidin (K., B.). Bildet in äther. Lösung mit Schwefelkohlenstoff eine bei 73—74° schmelzende Verbindung (K., B.). Bei der Einw. von Phenylsenföl entsteht eine bei ca. 80° schmelzende Verbindung (K., B.). Mit β-Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge entsteht 1-β-Naphthalinsulfonyl-2-methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin (K.). — $C_8H_{15}N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 86—93°; das wieder erstarrte Salz schmilzt bei 98—99° (K., B.). — Chloroaurat. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

F: 83°; leicht löslich in Alkohol und Essigester (K., B.). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 190° (Zers.) (K., B.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 138° bis 141° (K., B.). — Neutrales Oxalat. Krystallpulver (aus Alkohol-Essigester). F: 153° bis 155° (unscharf) (K., B.).

1-β-Naphthalinsulfonyl-2-methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin $C_{18}H_{21}O_2NS$ = $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_6N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln von 2-Methyl-5-äthyl-tetrahydropyridin mit 20%iger Natronlauge und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (KOENIGS, *B.* **40**, 3210). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 71—72°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

9. ***4-Methyl-3-äthyl-pyridintetrahydrid, 4-Methyl-3-äthyl-tetrahydropyridin, 4-Methyl-3-äthyl-piperidein*** $C_8H_{15}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_6NH$. *B.* Neben 4-Methyl-3-äthyl-piperidin bei der Reduktion von β-Kollidin (Syst. No. 3054) mit Natrium in siedendem Alkohol; man führt das bromwasserstoffsaure Salz der Tetrahydroverbindung mit Brom in Chloroform in bromwasserstoffsaures eso-Dibrom-4-methyl-3-äthyl-piperidin (S. 124) über, wäscht dieses mit Essigester und regeneriert daraus die Tetrahydroverbindung durch Behandeln mit Zinkstaub + verd. Schwefelsäure (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3043, 3046). — Kp_{718}: 177°. — Entfärbt angesäuerte Kaliumpermanganat-Lösung sofort. Das bromwasserstoffsaure Salz gibt mit Brom in Chloroform bromwasserstoffsaures eso-Dibrom-4-methyl-3-äthyl-piperidin. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Essigester und Äther). F: 148—149°. Lichtempfindlich. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127—128°. — Oxalat $2C_8H_{15}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 199° (Zers.). — Verbindung mit Kohlensäure. Nadeln (aus Petroläther). F: 60—62°. — Saures weinsaures Salz. Krystalle (aus Alkohol). F: 165—167°.

10. ***2.2.6-Trimethyl-pyridin-tetrahydrid-(1.2.5.6 oder 1.2.3.6), 2.2.6-Trimethyl-1.2.5.6-oder 1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 2.2.6-Trimethyl-$\Delta^{3\ oder\ 4}$-piperidein, „Vinyldiacetonin"*** $C_8H_{15}N$ = $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ mit $H_2C \cdot CH:CH$ oder $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ mit $HC:CH \cdot CH_2$. *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin (Gemisch von zwei diastereoisomeren Formen; F: 123°) (Syst. No. 3105) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **17**, 1795). Das mandelsaure Salz entsteht beim Stehenlassen von 4-Jod-2.2.6-trimethyl-piperidin (S. 125) mit mandelsaurem Silber in Petroläther (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 668). — Öl von betäubendem Coniin-Geruch. Kp_{741}: 137°; in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem; mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform (F.). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure bei 150° 4-Jod-2.2.6-trimethyl-piperidin; bildet mit Wasser kein festes Hydrat; wird durch salpetrige Säure in ein öliges Nitrosamin übergeführt (F.). — $C_8H_{15}N + HBr$. Pyramiden (aus Wasser) (F.). — $C_8H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — Mandelsaures Salz $C_8H_{15}N + C_8H_8O_3$. *B.* s. o. Entsteht auch aus 2.2.6-Trimethyl-$\Delta^{3\ oder\ 4}$-piperidein und Mandelsäure (PAULY, HARRIES, *B.* **31**, 668). Nadeln (aus Toluol). F: 147°.

11. ***2-Methyl-5-isopropyl-Δ^4-pyrrolin(?)*** $C_8H_{15}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3$ mit HC——CH_2 (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **309**, 29; *B.* **38**, 2804; W., MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 105; PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3357; W., FRY, *A.* **408** [1915], 197. — *B.* Durch Einw. von Brom auf salzsaures 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) (Bd. IV, S. 226) in wäßr. Lösung und nachfolgendes Eindampfen (W., *A.* **309**, 27). — Kp: 145—147°; D: 0,838; n_D^{20}: 1,4410 (W., *A.* **309**, 28). — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 2-Methyl-hepten-(5)-on-(3)(?) (Bd. I, S. 743) (W., ME., MI., *A.* **319**, 106, 112; vgl. W., *B.* **38**, 2804; W., F., *A.* **408** [1915], 197). Bildet bei vorsichtiger Methylierung ein N-Methyl-Derivat (S. 150) (W., ME., MI.). Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd bis zum beginnenden Sieden die Verbindung $C_{15}H_{21}ON$ (s. u.) (W., ME., MI.; vgl. W., *B.* **38**, 2805). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{15}H_{21}O_2N$ (s. u.) (W., ME., MI.; vgl. W., *B.* **38**, 2805). — Pikrat. F: 139° (W., *A.* **309**, 28). — Oxalat. F: 141° (W., *A.* **309**, 28).

Verbindung $C_{15}H_{21}ON$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-isopropyl-Δ^4-pyrrolin(?) mit Benzaldehyd bis zum beginnenden Sieden (WALLACH, MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 105). — Krystalle (aus Äther). F: 99—100° (W., ME., MI.). — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in die Komponenten (W., *B.* **38**, 2805).

Verbindung $C_{15}H_{21}O_2N$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *B.* **38**, 2805. — *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-Δ^4-pyrrolin(?) bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge (WALLACH, MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 106). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 86°.

1.2-Dimethyl-5-isopropyl-Δ^4-pyrrolin(?) $C_9H_{17}N = C_8H_{14}N \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 30—40 g Methyljodid auf 20 g 2-Methyl-5-isopropyl-Δ^4-pyrrolin(?) unter Eiskühlung (WALLACH, MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 108). — Kp: 164—166°. D^{20}: 0,852. n_D^{20}: 1,4663. — Einw. von Methyljodid: W., ME., MI. — $C_9H_{17}N + HI$. Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 200—205°. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 194—196°. Schwer löslich. — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 86°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

12. ***2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} HC{=\!=}CH \\ (CH_3)_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von 4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan (Bd. IV, S. 198) mit festem Kaliumhydroxyd, neben 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3367). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3245) auf 290—310° (P., H., *B.* **36**, 3372). Durch Versetzen einer auf —10° abgekühlten salzsauren Lösung von 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin (Syst. No. 3390) mit Natriumnitrit und Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbad (P., SCHAUM, *B.* **34**, 2288; P., *A.* **322**, 102). — Wasserhelle, an der Luft sich nicht bräunende, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem, ammoniakalischem Geruch. Kp: etwa 114—116°; in jedem Verhältnis mischbar mit organischen Lösungsmitteln, löslich in mehreren Tln. Wasser (P., *A.* **322**, 102). — Wird durch Kaliumpermanganat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung sofort oxydiert (P.). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln. F (des wasserfreien Salzes): 200° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser (P.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 255—256° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser (P.).

13. ***1.2-Trimethylen-piperidin, Piperolidin, δ-Conicein*** $C_8H_{15}N$, s. nebenstehendes Schema. Bezifferung der vom Namen „Piperolidin“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema (vgl. LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 95, 96).

$$\begin{matrix} {}^{7}\ \ {}^{6}\ \ \ {}^{5}\ \ \ {}^{4} \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot \overset{|}{N}{-}CH_2 \\ {}^{8}\ \ {}^{9}\ \ \ {}^{1}\ \ \ {}^{2} \end{matrix} \!\!> CH_2\ {}^{3}$$

a) ***Inaktives δ-Conicein*** $C_8H_{15}N$, s. vorstehendes Schema. *B.* Durch Zugabe von N-Brom-dl-coniin (S. 119) zu stark gekühlter konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen der Flüssigkeit auf 140° (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 105). Aus 2-[γ-Oxy-propyl]-piperidin (Syst. No. 3105) beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 135° (LÖFFLER, FLÜGEL, *B.* **42**, 3427) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 160—165° (L., F., *B.* **42**, 3426) oder beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 125° und nachfolgenden Erwärmen des gebildeten jodwasserstoffsauren Jodconiins mit starken Alkalien (L., F., *B.* **42**, 3424). Bei der Reduktion von Piperolidon-(2) (Syst. No. 3180) mit Natrium in siedendem Alkohol (L., K., *B.* **42**, 102). — Flüssigkeit von typischem Coniceingeruch. $Kp_{750,5}$: 161,5°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; D_4^{15}: 0,9012; D_4^{20}: 0,8962 (L., K.). — In kalter schwefelsaurer Lösung beständig gegen Kaliumpermanganat (L., K.). — Hydrochlorid. Krystalle. Zerfließt an feuchter Luft (L., K.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 192—197° (L., K.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 235—238°; sehr schwer löslich in Wasser (L., K.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213—214° (Zers.) (L., K.). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 226° (L., K.).

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH{-\!-\!-\!-}CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot \overset{|}{N}(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf inakt. δ-Conicein in ätherischer Lösung (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 103). — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt bei 229—230°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

b) ***Linksdrehendes δ-Conicein*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot \overset{|}{N}{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2$. Zur Konstitution vgl. LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 96. — *B.* Man trägt N-Brom-d-coniin in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure ein und erhitzt 2 Stdn. auf 130—140° (LELLMANN, *A.* **259**, 194). — Flüssigkeit. Kp_{732}: 158°; D_4^{20}: 0,8976; α_D: —7,8° (l = 1) (L.). — Wird durch Einw. von Natrium + Alkohol oder von Zinn + Salzsäure nicht verändert (L.). — $C_8H_{15}N + HCl + H_2O$. Prismen (aus verdunstender wäßriger Lösung). Luftbeständig (L.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 207° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (L.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 218° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser (L.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.) (L.).

14. ***2-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Die folgenden unter a) bis c) angeführten Verbindungen gehören zwei diastereoisomeren Reihen an, die als 2-Methyl-conidin und Iso-[2-methyl-conidin] bezeichnet werden. Bei den unter d) bis g) beschriebenen Präparaten ist die sterische Einheitlichkeit fraglich, die sterische Zugehörigkeit unbekannt.

a) ***Rechtsdrehendes 2-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Ein früher als „ε-Conicein" bezeichnetes Gemisch von rechtsdrehendem 2-Methyl-conidin und linksdrehendem Iso-[2-methyl-conidin] entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von Conhydrin (Syst. No. 3105) mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 125—130° und Behandeln des entstandenen bromwasserstoffsauren 2^2-Brom-1-coniins (Gemisch von 2 aktiven diastereoisomeren Formen) (S. 118) mit Kalilauge im Wasserbad (LÖFFLER, *B.* **42**, 948, 950; vgl. Lö., KIRSCHNER, *B.* **38**, 3339, 3342) oder durch Erhitzen von Conhydrin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° und Behandeln des entstandenen jodwasserstoffsauren 2^2-Jod-1-coniins (S. 118) mit konz. Natronlauge im Rohr bei 90° (LELLMANN, *A.* **259**, 200); man trennt die über die Pikrate gereinigten Basen mit d-Weinsäure; zuerst krystallisiert das saure weinsaure Salz des linksdrehenden Iso-[2-methyl-conidins] aus, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird; das in der Mutterlauge zurückgebliebene rechtsdrehende 2-Methyl-conidin reinigt man durch Überführung in das Quecksilberchlorid-Doppelsalz (Lö., *B.* **42**, 952). — Flüssigkeit. Kp: 151,5—154° (korr.); D_4^{15}: 0,8856; $[\alpha]_D^{15}$: +67,4° (Lö.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 167—168° (Lö.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 184—185° (Lö.). — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 72—73° (Lö.).

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH——CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus rechtsdrehendem 2-Methyl-conidin und Äthyljodid in Äther (LÖFFLER, *B.* **42**, 954). Pulver. F: 165° (Zers.).

b) ***Linksdrehendes 2-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Ist der (nicht ganz rein erhaltene) optische Antipode des rechtsdrehenden 2-Methyl-conidins (LÖFFLER, *B.* **42**, 949, 959). — *B.* Man erhitzt inakt. Methyl-α-pipecolyl-carbinol (Gemisch von 2 inakt. diastereoisomeren Formen; F: 47—49°) (Syst. No. 3105) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 125—130°, behandelt das entstandene bromwasserstoffsaure 2^2-Brom-dl-coniin (S. 119) mit heißer Kalilauge und spaltet das über die Pikrate gereinigte Basengemisch mit d-Weinsäure; aus der wäßr. Lösung krystallisiert zuerst das saure d-weinsaure Salz des linksdrehenden Iso-[2-methyl-conidins] aus; aus den letzten Krystallfraktionen fällt man mit Natronlauge das hauptsächlich linksdrehendes 2-Methyl-conidin enthaltende Basengemisch, löst es mit (etwas weniger als 1 Mol) d-Weinsäure in Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene saure d-Tartrat aus Wasser um (LÖFFLER, *B.* **42**, 956, 958). — Öl. Kp: 151° bis 153,5°. D_4^{15}: 0,8842. $[\alpha]_D^{15}$: —41,6°. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 166°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 185—186°. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 72—73°.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH——CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus linksdrehendem 2-Methyl-conidin und Äthyljodid in Äther (LÖFFLER, *B.* **42**, 959). Pulver. F: 166°.

c) ***Linksdrehendes Iso-[2-methyl-conidin]*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Diastereoisomer mit den unter a) und b) angeführten 2-Methyl-conidinen (LÖFFLER, *B.* **42**, 949). — *B.* s. o. bei rechtsdrehendem und linksdrehendem 2-Methyl-conidin. — Flüssigkeit von charakteristischem Coniceingeruch. Kp: 143—145°; D^{15}: 0,8624; $[\alpha]_D^{15}$: —87,3°. — Hydrochlorid. Zerfließlich. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 198—199°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Schwer löslich in Alkohol. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Spieße (aus Wasser). F: 91—92°.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH——CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus linksdrehendem Iso-[2-methyl-conidin] und Äthyljodid in Äther (Lö., *B.* **42**, 953). Pulver. F: 180—181° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

d) ***Inaktives 2-Methyl-conidin aus dem leichter löslichen jodwasserstoffsauren 2³-Jod-dl-coniin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{array}$. Unsicher, ob frei von der diastereoisomeren Form. Sterische Beziehungen zu den unter a) bis c) beschriebenen Verbindungen unbekannt. — *B.* Beim Erhitzen des leichter löslichen jodwasserstoffsauren 2³-Jod-dl-coniins mit konz. Natronlauge im Rohr auf 100° (LÖFFLER, *B.* **37**, 1889, 1892). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 158—161°. Leicht flüchtig. Leichter löslich in kaltem als in warmem Wasser. Bläut Lackmus stark. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 183—184°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Lamellen (aus Alkohol). F: 222° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol.

e) ***Inaktives 2-Methyl-conidin aus dem schwerer löslichen jodwasserstoffsauren 2²-Jod-dl-coniin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{array}$. Unsicher, ob frei von der diastereoisomeren Form. Sterische Beziehungen zu den unter a) bis c) beschriebenen Verbindungen unbekannt. — *B.* Beim Erhitzen des schwerer löslichen jodwasserstoffsauren 2³-Jod-dl-coniins mit konz. Natronlauge auf 100° (LÖFFLER, *B.* **37**, 1889). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 151—153°. Leicht flüchtig. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Stark basisch. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_9H_{19}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH———CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. — Jodid $C_9H_{18}N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-conidin (aus dem schwerer löslichen jodwasserstoffsauren 2³-Jod-dl-coniin) mit Methyljodid in Alkohol (LÖFFLER, *B.* **37**, 1891). Krystallinisch. F: 185° bis 186°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH———CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von 2-Methyl-conidin (aus dem schwerer löslichen jodwasserstoffsauren 2³-Jod-dl-coniin) mit alkoh. Äthyljodid-Lösung (LÖFFLER, *B.* **37**, 1891). — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Krystallmasse (aus Alkohol + Äther). F: 176—177°. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. F: 198—200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

f) ***Aktives 2-Methyl-conidin aus Conhydrin, α-Conicein*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot CH_3 \end{array}$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. Sterische Beziehungen zu den unter a) bis c) beschriebenen Verbindungen unbekannt. — *B.* Neben l-β-Conicein, l-Iso-[2-propenyl-piperidin] und γ-Conicein (LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* **42**, 946) beim Erhitzen von Conhydrin (Syst. No. 3105) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 220°; man trennt das α-Conicein von den anderen Basen durch Überführung in das in Alkohol schwer lösliche Pikrat (HOFMANN, *B.* **18**, 7; vgl. LELLMANN, *A.* **259**, 205; LÖFFLER, *B.* **37**, 1895). — Flüssigkeit. Riecht coniinartig (H.). F: −16° (H.). Kp: 158° (H.), 157—159° (Lö.). Sehr leicht flüchtig (Lö.). D^{15}: 0,893 (H.); $D_4^{15,5}$: 0,891 (Lö.). Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer löslich in heißem Wasser (Lö.). $[\alpha]_D^{15}$: +18,4° (Alkohol; c = 2) (Lö.). — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° in Coniin über (H.). Wirkt giftiger als Coniin (H.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Tafeln (H.); Nadeln (Lö.). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 196° (LE.), 190—191° (Lö.). Zersetzt sich beim Trocknen bei 100° (H.; Lö.). Schwer löslich in Wasser (H.), leichter in Alkohol (Lö.). — $C_8H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 220—221° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Lö.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Säulen. Leicht löslich (H.). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (Zers.) (H.), 224° (LE.), 223—224° (Lö.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

Hydroxymethylat $C_9H_{19}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH———CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Conicein und Methyljodid (HOFMANN, *B.* **18**, 10). — Jodid $C_9H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbes, ziemlich schwer lösliches Pulver.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\text{------}CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von α-Conicein mit Äthyljodid in Alkohol (LÖFFLER, *B.* **37**, 1897). — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Krystalle. F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 208—210°. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser.

g) ***Inaktives 2-Methyl-conidin aus inaktivem Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°)*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\text{—}CH\cdot CH_3 \end{array}$. Wahrscheinlich Gemisch der diastereoisomeren inaktiven Formen. — *B.* Beim Erhitzen von inakt. Methyl-α-pipecolyl-carbinol (F: 47—49°) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (LÖFFLER, *B.* **37**, 1893, 1897). — Flüssigkeit von coniinartigem Geruch. Kp: 156—159°. Leicht flüchtig. $D_4^{15,5}$: 0,890. — Hydrochlorid. Zerfließlich. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 184—185° (Zers.). — $C_8H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 219—221° (Zers.). Leichter löslich in Alkohol als in Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Lamellen (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.).

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\text{------}CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von inakt. 2-Methyl-conidin (aus inakt. Methyl-α-pipecolyl-carbinol) mit Äthyljodid in Alkohol (LÖFFLER, *B.* **37**, 1898). — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Krystallmasse. F: 168—169°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 209—211°. Schwerer löslich in Alkohol als in Wasser.

15. ***3-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\text{—}CH_2 \end{array}$.

a) ***Inaktives 3-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\text{—}CH_2 \end{array}$. *B.* Man erhitzt 2-[β-Oxy-isopropyl]-piperidin (Syst. No. 3105) mit konz. Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 130—135° und erwärmt die entstandene Bromverbindung mit konz. Kalilauge im Wasserbad (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1333). — Flüssigkeit. Besitzt einen charakteristischen widerlichen Geruch. Kp: 158°. D_4^{15}: 0,8946. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Ist giftig. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 150—151°. Löslich in heißem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Körniger Niederschlag. F: 205—206°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallbüschel. F: 197—199°. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 194—195°.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\text{------}CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht aus inakt. 3-Methyl-conidin und Äthyljodid in absol. Alkohol (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1334). — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Krystallpulver. F: 169°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich allmählich gelblich. — $2C_{10}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 185—187°.

b) ***Linksdrehendes 3-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\text{—}CH_2 \end{array}$. *B.* Durch Spaltung von inakt. 3-Methyl-conidin mit d-Weinsäure; aus der wäßr. Lösung scheidet sich das saure d-weinsaure Salz der linksdrehenden Form ab, während das Salz der rechtsdrehenden Form aus der Mutterlauge durch l-Weinsäure abgeschieden wird (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1335). — $[\alpha]_D^{17}$: —17,1°. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 150—151°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 197—198°. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{15}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. F: 93—94°.

c) ***Rechtsdrehendes 3-Methyl-conidin*** $C_8H_{15}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N\text{—}CH_2 \end{array}$. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Form. — $[\alpha]_D^{8}$: +16° (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1336). — Das Chloroaurat und Chloroplatinat zeigen dieselben Schmelzpunkte wie die entsprechenden Salze der inaktiven und der linksdrehenden Base. — Salz der l-Weinsäure. F: 93—94°.

16. ***1.5-Imino-cyclooctan, 2.6-Trimethylen-piperidin, Granatanin*** $C_8H_{15}N$, s. nebenstehendes Schema. Bezifferung der vom Namen „Granatanin" (vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 482) abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Zur Konstitution vgl. PICCININI, *G.* **29** II, 104. — *B.* Neben N-Methyl-granatanin (S. 154) beim Erhitzen von

$$\begin{array}{ccccc} & 8 & 1 & 2 & \\ & H_2C & \text{—}CH\text{—} & CH_2 & \\ 7 & H_2C & NH\ 9 & CH_2 & 3 \\ & H_2C & \text{—}CH\text{—} & CH_2 & \\ & 6 & 5 & 4 & \end{array}$$

N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) oder von N-Methyl-granatenin (S. 180) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 260° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** I, 135, 138; II, 351; *B.* **26**, 2750; **27**, 2851). — Nadeln von durchdringendem Geruch; schmilzt zwischen 50° und 60°; zieht begierig Kohlendioxyd an (C., S., *G.* **24** II, 352; *B.* **27**, 2851). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Oxygranatanin (s. u.) (C., S., *G.* **26** II, 144; *B.* **29**, 483). Bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Zinkstaub entsteht 2-Propyl-pyridin (Syst. No. 3054) (C., S., *G.* **24** II, 354; *B.* **27**, 2853). — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 225°; leicht löslich in heißem Wasser (C., S., *G.* **24** I, 138; *B.* **26**, 2752). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus verd. Salzsäure). Triklin pinakoidal (BOERIS, *Z. Kr.* **43**, 485; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 895). Schmilzt noch nicht bei 255° (C., S., *G.* **24** II, 352; *B.* **27**, 2852). — Verbindung mit Kohlendioxyd. F: 135—136° (C., S., *G.* **24** II, 352; *B.* **27**, 2851).

Oxygranatanin $C_8H_{15}ON$. *B.* Man oxydiert die Verbindung von Granatanin mit Kohlendioxyd mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **26** II, 144; *B.* **29**, 483). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 146°. Reduziert FEHLINGsche Lösung. — $C_8H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 225° (Zers.). — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 230°.

Benzoylderivat des Oxygranatanins $C_{15}H_{19}O_2N = C_8H_{14}ON(CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus Oxygranatanin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **26** II, 145; *B.* **29**, 483). — Krystalle (aus Petroläther). F: 69—70°.

N-Methyl-granatanin $C_9H_{17}N = C_8H_{14}N \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen Granatanin beim Erhitzen von N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) oder von N-Methyl-granatenin (S. 180) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 240° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** I, 135; *B.* **26**, 2750). Als Hauptprodukt neben den beiden stereoisomeren Formen des N-Methyl-granatolins (Syst. No. 3109) bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl-granatonin (Pseudopelletierin; Syst. No. 3180) in 50%ige Schwefelsäure (PICCININI, *G.* **32** I, 262; WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1986). Bei der Reduktion von N-Methyl-granatonin mit Zinkstaub + Schwefelsäure (P., *G.* **32** I, 264; vgl. dagegen W., V., *B.* **38**, 1986). — Campherähnliche Masse von coniinartigem Geruch (C., S.). F: 49—50° (C., S.), 55—58° (W., V.). Kp_{763}: 192—193° (C., S.); Kp_{735}: 196—199° (korr.); Kp_{15}: 78,5° (W., V.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol (C., S.). — In schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig; reduziert Silberoxyd auch bei 100° nicht (W., V.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.) (P.). Schwer löslich in Wasser (C., S.). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 220° bis 221° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (W., V.). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 300° (P.).

N-Methyl-granatanin-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON = C_8H_{14}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-granatanin und Methyljodid in Methylalkohol (PICCININI, *G.* **32** I, 264). — Die freie Base krystallisiert in Tafeln mit ca. 16 H_2O (aus Wasser); verwittert an der Luft; zerfließt schon bei geringer Wärme; enthält nach wochenlangem Trocknen noch $1^1/_2$ H_2O (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1987). — Beim Destillieren der konzentrierten wäßrigen Lösung erhält man Δ^4-des-Dimethylgranatanin (Bd. XII, S. 35) und N-Methyl-granatanin (W., V., *B.* **38**, 1988; **40**, 961). — Jodid $C_{10}H_{20}N \cdot I$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 330° (P.).

N-Benzoyl-granatanin $C_{15}H_{19}ON = C_8H_{14}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der Verbindung aus Granatanin und Kohlendioxyd mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** II, 353; *B.* **27**, 2852). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111°.

N-Nitroso-granatanin $C_8H_{14}ON_2 = C_8H_{14}N \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf salzsaures Granatanin in konzentrierter wäßriger Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** II, 352; *B.* **27**, 2852). — Schuppen (aus Petroläther). F: 148°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Wasser. — Wird durch Behandlung mit Zinn + Salzsäure in Granatanin zurückverwandelt.

9-Methyl-3-chlor-granatanin $C_9H_{16}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1991). — Nadeln (aus Gasolin). Riecht narkotisch und campherartig. F: 56°; Kp_{18}: 117—118°. Schwer löslich in Wasser.

```
H2C—CH———CH2
 |   |     |
H2C N·CH3 CHCl
 |   |     |
H2C—CH———CH2
```

3-Jod-granatanin $C_8H_{14}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pseudogranatolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 140° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** II, 361; *B.* **27**, 2857). Das jodwasserstoffsaure Salz geht beim Behandeln mit Kalilauge in Granatenin über. — $C_8H_{14}NI + HI$. Farblose Prismen (aus Wasser). F: 221° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

```
H2C—CH—CH2
 |   |   |
H2C NH  CHI
 |   |   |
H2C—CH—CH2
```

9-Methyl-3-jod-granatanin $C_9H_{16}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-pseudogranatolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor im Rohr auf 140° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** I, 127, 128; *B.* **26**, 2743, 2744). — $C_9H_{16}NI + HI$. Federförmige Krystalle. F: 200° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Natronlauge spaltet in N-Methyl-granatenin und Jodwasserstoff.

$H_2C—CH——CH_2$; H_2C $N·CH_3$ CHI; $H_2C—CH——CH_2$

17. ***Stammkern*** $C_8H_{15}N$. Über eine Verbindung $C_8H_{15}N$, die vielleicht als ein Derivat von Tetrahydropyridin aufzufassen ist, s. Bd. II, S. 14, Zeile 25 v. o.

6. Stammkerne $C_9H_{17}N$.

1. ***2.2.6.6-Tetramethyl-pyridin-tetrahydrid-(1.2.3.6), 2.2.6.6-Tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 2.2.6.6-Tetramethyl-Δ^3-piperidein, Triacetonin*** $C_9H_{17}N = \frac{H_2C·CH:CH}{(CH_3)_2C·NH·C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **16**, 1604). Beim Aufbewahren von 4-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin an der Luft (SAMTLEBEN, *B.* **32**, 664). Beim Verreiben von bromwasserstoffsaurem 3.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin mit Soda-Lösung oder verd. Natronlauge (S., *B.* **32**, 667). — Nach Coniin riechende Flüssigkeit; Kp_{740}: 146—147° (FI., *B.* **17**, 1790). Flüchtig mit Wasserdampf (FI., *B.* **16**, 1605). Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem in Nadeln krystallisierenden Hydrat, das bei gelindem Erwärmen in seine Komponenten zerfällt (FI., *B.* **16**, 1605; **17**, 1790). — Gibt in wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure mit Brom-Kaliumbromid-Lösung das Perbromid $C_9H_{17}N + HBr + 2Br$ (s. u.) (S., *B.* **32**, 667). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° 4-Jod-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (FI., *B.* **17**, 1791). Beim Erwärmen von schwefelsaurem oder salzsaurem Triacetonin mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung entsteht N-Nitroso-triacetonin (FI., *B.* **17**, 1790; FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 417). — Ist giftig (FI., *B.* **17**, 1790). — $C_9H_{17}N + HCl$ (FI., *B.* **16**, 1605). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FI., *B.* **17**, 1790). — $C_9H_{17}N + HBr$. Prismen (aus Wasser) (FI., *B.* **17**, 1789). — $C_9H_{17}N + HBr + 2Br$. *B.* s. oben. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 55°; fast unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol (S., *B.* **32**, 665). Lagert sich beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in bromwasserstoffsaures 3.4-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin um (S., *B.* **32**, 665). — Hydrojodid. Schwer löslich in kaltem Wasser (FI., *B.* **17**, 1790). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (FI., *B.* **17**, 1790). F: 176° (FRA., FRIE., *R.* **24**, 409 Anm.).

1.2.2.6.6-Pentamethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, N-Methyl-triacetonin $C_{10}H_{19}N = \frac{H_2C—CH=CH}{(CH_3)_2C·N(CH_3)·C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **17**, 1791). — Betäubend riechendes Öl. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Bildet kein Hydrat. — Chloroaurat. Gelbe Prismen (aus Wasser).

1-Nitroso-2.2.6.6-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, N-Nitroso-triacetonin $C_9H_{16}ON_2 = \frac{H_2C—CH=CH}{(CH_3)_2C·N(NO)·C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erwärmen von schwefelsaurem (FI., *B.* **17**, 1790) oder salzsaurem (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 417) Triacetonin mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung. — Gelbliche Tafeln (aus Äther). F: 59° (FRA., FRIE.). Riecht campherartig; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; flüchtig mit Wasserdampf (FI.).

2. ***2.5-Dimethyl-3-allyl-pyrrolidin***, $\alpha.\alpha'$-***Dimethyl-β-allyl-pyrrolidin*** $C_9H_{17}N = \frac{H_2C——CH·CH_2·CH:CH_2}{CH_3·HC·NH·CH·CH_3}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen einer äther. Lösung von 6-Chlor-4[1]-amino-4-äthyl-hepten-(1) (Bd. IV, S. 227) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 17). — Öl. Kp: 174—176°. D^{15}: 0,685. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, leicht lösliche Blätter.

1.1.2.5-Tetramethyl-3-allyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = \frac{H_2C————CH·CH_2·CH:CH_2}{CH_3·HC·N(CH_3)_2(OH)·CH·CH_3}$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 2.5-Dimethyl-3-allyl-pyrrolidin (J., M., *A.* **278**, 18). — $C_{11}H_{22}N·Cl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{11}H_{22}N·Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Oktaeder (aus Wasser).

3. ***Chinolindekahydrid, Dekahydrochinolin*** $C_9H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$.

a) ***trans-Dekahydrochinolin*** $C_9H_{17}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. Hückel, Stepf, *A.* **453** [1927], 163; Fujise, *Scientific Papers of the Institute of physical and chemical Research, Tokyo* **8** [1928], 163, 170; *C.* **1928** II, 667; Bailey, McElvain, *Am. Soc.* **52** [1930], 4015. — *B.* Man erhitzt salzsaures Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 230—240° (Bamberger, Lengfeld, *B.* **23**, 1143; Bam., Williamson, *B.* **27**, 1465; Williamson, Dissertation [München 1892], S. 23). Man erhitzt Chinolin mit Wasserstoff bei 110 Atm. Druck in Gegenwart von Nickeloxyd auf 240° (Ipatjew, *B.* **41**, 992; Ж. **40**, 493). — Nadeln (aus der Schmelze); Prismen (aus Ligroin). Hat betäubend basischen, coniinähnlichen Geruch (Bam., L.). F: 48,2—48,5° (Bam., L.), 45,5° (I.). Kp: 207—210° (I.); Kp_{714}: 204° (korr.) (Bam., L.). Sublimiert schon bei Zimmertemperatur; flüchtig mit Äther- und Wasserdampf; leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Mitteln; schwer löslich in Alkalien (Bam., L.). — Starke Base, die begierig Kohlensäure aufnimmt (Bam., L.; I.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (Bam., L.). — $C_9H_{17}N + HCl$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (Haushofer, *B.* **23**, 1147; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 800). F: 275,5—276° (Zers.) (Bam., L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Bam., L.). — $C_9H_{17}N + HI$. Nadeln. F: 253° (Zers.) (Bam., L.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 124—125° (Fu.), 126° (Ehrenstein, Bunge, *B.* **67** [1934], 1728). Löslich in Alkohol und Chloroform (Bam., L.). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Rhomboeder. Hexagonal (Haushofer, *B.* **23**, 1148). F: 228° (Zers.) (Fu.). Leicht löslich in Wasser (Bam., L.). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Chloroform + Ligroin), Prismen (aus Benzol). F: 158° (Hü., St.).

N-Methyl-dekahydrochinolin $C_{10}H_{19}N = C_9H_{16}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dekahydrochinolin mit methylschwefelsaurem Kalium und Wasser auf dem Wasserbad (Bamberger, Williamson, *B.* **27**, 1467). — Stark basisches Öl. Kp_{721}: 204,5—205,5°. — $C_{10}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 109°. Schwer löslich in Wasser.

N.N - Dimethyl - dekahydrochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = C_9H_{16}N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dekahydrochinolin oder N-Methyl-dekahydrochinolin und Methyljodid in absol. Äther (Bam., W., *B.* **27**, 1467). — $C_{11}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 260°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser. — $2C_{11}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 247° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

N-Acetyl-dekahydrochinolin $C_{11}H_{19}ON = C_9H_{16}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dekahydrochinolin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Bam., Lengfeld, *B.* **23**, 1149). — Zähflüssiges Öl. Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln.

N-Benzoyl-dekahydrochinolin $C_{16}H_{21}ON = C_9H_{16}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Dekahydrochinolin mit Benzoylchlorid in äther. Lösung bei Gegenwart von Kalilauge (Hückel, Stepf, *A.* **453**, 174; vgl. Fujise, *Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo* **8**, 170; *C.* **1928** II, 667). — F: 56° (H., St.), 53—54° (Fu.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung bei ca. 70° 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 205° (Bd. XIV, S. 306) (H., St.; Fu.; vgl. Bamberger, Williamson, *B.* **27**, 1470).

Dekahydrochinolin-N-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{19}O_2N = C_9H_{16}N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Dekahydrochinolin mit Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge (Bamberger, Williamson, *B.* **27**, 1468). — Öl von pfefferminzähnlichem Geruch. Kp_{718}: 277° bis 277,5°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln. Leicht löslich in starker Salzsäure, daraus durch Wasser wieder fällbar.

Dekahydrochinolin-N-carbonsäureanilid $C_{16}H_{22}ON_2 = C_9H_{16}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von Dekahydrochinolin und Phenylisocyanat (Bam., Lengfeld, *B.* **23**, 1149; Hückel, Stepf, *A.* **453**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° bis 155° (Hü., St.).

Dekahydrochinolin - N - thiocarbonsäureanilid $C_{16}H_{22}N_2S = C_9H_{16}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von Dekahydrochinolin und Phenylsenföl (Bamberger, Lengfeld, *B.* **23**, 1149). — Tafeln (aus Chloroform). F: 134,5°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

Dekahydrochinolin-N-dithiocarbonsäure $C_{10}H_{17}NS_2 = C_9H_{16}N\cdot CS_2H$. *B.* Das Dekahydrochinolinsalz entsteht beim Vermischen von Dekahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff in Äther (Bamberger, Lengfeld, *B.* **23**, 1151; Hückel, Stepf, *A.* **453**, 174). — Dekahydrochinolinsalz $C_9H_{17}N + C_{10}H_{17}NS_2$. Nadeln. F: 120° (Bam., L.; Hü., St.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (Bam., L.). Gibt bei Behandlung mit Jod in heißem Alkohol jodwasserstoffsaures Dekahydrochinolin und das folgende Thiuramdisulfid (Bam., L.).

Thiuramdisulfid aus Dekahydrochinolin $C_{20}H_{32}N_2S_4$ = $[C_9H_{16}N\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 80—81°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (BAM., L., *B.* **23**, 1152).

N-Chlor-dekahydrochinolin $C_9H_{16}NCl$. *B.* Durch Zusatz von Chlorkalk-Lösung zu einer mit Essigsäure versetzten Lösung von salzsaurem Dekahydrochinolin (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1466). — Nadeln von unangenehm stechendem Geruch. F: 125,5°. Leicht löslich in Chloroform. — Geht rasch in salzsaures Dekahydrochinolin über. Reizt die Augenschleimhäute.

N-Nitroso-dekahydrochinolin $C_9H_{16}ON_2 = C_9H_{16}N\cdot NO$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dekahydrochinolin, Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure im Rohr auf 130° bis 135° (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1150). — Zähflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Mitteln. — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung salzsaures Dekahydrochinolin.

N-Benzoldiazo-dekahydrochinolin $C_{15}H_{21}N_3 = C_9H_{16}N\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dekahydrochinolin und Benzoldiazoniumnitrat in Natriumacetat-Lösung in der Kälte (BAM., L., *B.* **23**, 1153). — Nadeln (aus Alkohol). Tafeln (aus Äther). F: 78,6°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

x-Nitro-dekahydrochinolin-N-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{18}O_4N_2 = O_2N\cdot C_9H_{15}N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Zusatz einer Eisessig-Lösung von Dekahydrochinolin-N-carbonsäuremethylester zur zehnfachen Gewichtsmenge roter rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1469). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln. — Gibt bei Einw. von Brom in Eisessig-Lösung eine bei 170° schmelzende Verbindung.

b) ***cis-Dekahydrochinolin*** $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Entsteht neben der trans-Form beim Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453** [1927], 170; vgl. BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1143).

N-Benzoyl-dekahydrochinolin $C_{16}H_{21}ON = C_9H_{16}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. HÜCKEL, STEPF, *A.* **453** [1927], 168; FUJISE, *Scientific Papers of the Institute of physical and chemical Research, Tokyo* **8** [1928], 163; *C.* **1928** II, 667; BAILEY, MCELVAIN, *Am. Soc.* **52** [1930], 4015. — *B.* Beim Schütteln von cis-Dekahydrochinolin mit Benzoylchlorid in äther. Lösung bei Gegenwart von Kalilauge (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453**, 174; vgl. BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1469). — Prismen (aus Ligroin). F: 96°; Kp_{714}: 352—354° (BAM., W.). — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Kaliumpermanganat-Lösung eine bei 156° schmelzende 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure (HÜ., ST.; vgl. BAM., W.).

4. ***2-Äthyl-conidin*** $C_9H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N—CH\cdot C_2H_5 \end{array}$. Wahrscheinlich Gemisch der Diastereoisomeren. — *B.* Man erhitzt Äthyl-α-pipecolyl-carbinol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140°, scheidet mit Wasser das jodwasserstoffsaure Salz des (nicht näher beschriebenen) 2-[β-Jod-butyl]-piperidins ab und erhitzt dieses mit Kalilauge auf dem Wasserbad (LÖFFLER, PLÖCKER, *B.* **40**, 1314). — Öl von Coniceingeruch. Kp: 176—183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 132—135°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 220—221°. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Braune Krystalle. F: 210° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{23}ON = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH —————— CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren eines Gemisches von 2-Äthyl-conidin mit Äthyljodid (L., P., *B.* **40**, 1316). — Jodid. Nadeln. F: 222° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Braune Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen dunkel und ist bei 250° völlig geschwärzt, ohne zu schmelzen.

5. ***3-Äthyl-chinuclidin, β-Äthyl-chinuclidin*** $C_9H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—CH\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad CH_2 \\ \quad\quad CH_2 \\ H_2C—N——CH_2 \end{array}$$

a) ***Inaktive Form.*** *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Aufbewahren von inaktivem 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidin in äther. Lösung bei Sommertemperatur unter Lichtabschluß (KOENIGS, *B.* **37**,

3248; K., BERNHART, *B.* 38, 3054). — Die Base ist ein farbloses Öl von kollidinartigem Geruch. Kp_{720}: 190—192°; schwer löslich in Wasser (K.). — Ist gegen angesäuerte Permanganat-Lösung und Chromschwefelsäure sowie gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Säuren und alkoh. Kalilauge auch bei hoher Temperatur beständig (K., B.). Gibt mit Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ein farbloses, bei 152° unter Braunfärbung schmelzendes Additionsprodukt, aus dem schweflige Säure 3-Äthyl-chinuclidin zurückbildet (K., B.). — $C_9H_{17}N + HCl$. Krystallpulver. F: 208—211° (K.). — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 230—231° (K., B.). — Hydrojodid. Krystallpuver. F: 233° (Zers.) (K.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen oder Spieße (aus Alkohol). F: 176—178° (K.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gestreifte Prismen. Leicht löslich in Wasser (K.). — Chloroplatinat. Orangerot. Schmilzt gegen 221° unter Zersetzung, bei raschem Erhitzen gegen 230°; sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (K.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 153—154,5° (K.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Äthyl-chinuclidin und Methyljodid in Benzol (KOENIGS, BERNHART, *B.* 38, 3055). — Behandelt man das Jodid in wäßr. Lösung mit Silberoxyd und erhitzt den Abdampfrückstand des Filtrats, so geht bei 180—190° eine ungesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Base neben wenig β-Äthyl-chinuclidin über (K., B.). — Chlorid. *B.* Aus dem Jodid beim Schütteln seiner wäßr. Lösung mit Silberchlorid (K., *B.* 37, 3250). Hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — Jodid. Krystalle. F: 130° (K., B.). — Chloroaurat. F: ca. 187° (K.). — $2C_{10}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: ca. 265° (Zers.) (K.).

(Formel: H_2C—CH——CH·C_2H_5 / CH_2 / CH_2 / H_2C—N(CH_3)(OH)·CH_2)

b) ***Aktive Form.*** *B.* Beim Aufbewahren von akt. 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidin in äther. Lösung (K., *B.* 37, 3246; K., BERNHART, *B.* 38, 3057). — Gleicht der inakt. Base. Die 5%ige wäßr. Lösung des Hydrochlorids dreht im 2-Dezimeterrohr 7,25° nach rechts (K., B.). — $C_9H_{17}N + HCl$ (K., B., *B.* 38, 3057). F: 210—212° (K.). — Hydrojodid. F: 227—230° (K.). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 176—177° (K.). — Chloroplatinat. F: ca. 223° (Zers.) (K.). — Pikrat. F: 153—155° (K.).

7. Stammkerne $C_{10}H_{19}N$.

1. ***6-Methyl-chinolindekahydrid, Dekahydro-p-toluchinolin*** $C_{10}H_{19}N$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH_2$. *B.* Aus 6-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5)-nitril durch Kochen mit Natrium und Alkohol (FINGER, BREITWIESER, *J. pr.* [2] 79, 455). Aus Tetrahydro-p-toluchinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (F., B.). — F: 44°. Kp_{750}: 222—225°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Acetonitril).

Dekahydro-p-toluchinolin-N-thiocarbonsäureanilid $C_{17}H_{24}N_2S = CH_3 \cdot C_9H_{15}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dekahydro-p-toluchinolin und Phenylsenföl (F., BR., *J. pr.* [2] 79, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

2. ***2-Methyl-4-isopropyl-*** oder ***5-Methyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidin*** $C_{10}H_{19}N$ = H_2C—CH_2—C—$CH(CH_3)_2$ / >CH_2 / HN·$CH(CH_3)$·CH oder $H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH$ / >CH_2 / HN—CH_2—C—$CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Thujonisoxim (Syst. No. 3180) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* 286, 97; W., FRITZSCHE, *A.* 336, 274). — Kp: 193°; D^{20}: 0,875; n_D^{20}: 1,4626; zieht langsam Kohlensäure an (W.). — Hydrochlorid. Tafeln. F: 216° (W.). — Nitrat. Nadeln. F: 124° (W.).

1.1.2-Trimethyl-4-isopropyl- oder 1.1.5-Trimethyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{25}ON = C_{10}H_{18}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das (nicht krystallisierende) Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (W., F., *A.* 336, 273). — $2C_{12}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$.

2-Methyl-4-isopropyl- oder 5-Methyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidin-N-carbonsäureanilid $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{18}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl- oder 5-Methyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidin und Phenylisocyanat (W., *A.* 286, 97). — Tafeln. F: 110°.

1-Nitroso-2-methyl-4-isopropyl- oder 1-Nitroso-5-methyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidin $C_{10}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{18}N \cdot NO$. *B.* Aus salzsaurem 2-Methyl-4-isopropyl- oder 5-Methyl-3-isopropyl-3.4-methylen-piperidin und Natriumnitrit in wenig Wasser W., F., *A.* 336, 273). — Krystallmasse. F: 55—56°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3. *3.4.4-Trimethyl-3.5-äthylen-piperidin, Camphidin* $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α- und β-Camphidon bei der elektrolytischen Reduktion von Camphersäureimid (Syst. No. 3202) in schwefelsaurer Lösung (TAFEL, ECKSTEIN, *B.* **34**, 3283; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 126196; *Frdl.* **6**, 1230; *C.* **1901** II, 1286). — Campherähnlich riechende Krystallmasse. F: 186° (T., E.), 188° (B. & Söhne). Kp_{755}: 209° (korr.) (T., E.). $[\alpha]_D^{20}$: +23,9° (Benzol; c = 10) (T., E.). Schwer löslich in siedendem Wasser, sonst leicht löslich (T., E.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe färben Fichtenholz intensiv gelb (T., E.). Starke Base (T., E.). — Salze: T., E. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Spieße (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{19}N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CH_2 \\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad NH \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CH_2 \end{array}$$

N-[ε-Thymoxy-n-amyl]-camphidin, [ε-Camphidino-n-amyl]-thymyl-äther $C_{25}H_{41}ON = C_{10}H_{18}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Camphidin mit [ε-Brom-n-amyl]-thymyl-äther (MERCK, D. R. P. 184968; *Frdl.* **8**, 1053; *C.* **1907** II, 862). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester). F: 122—123°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Salzsäure und Äther, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol.

N-Acetyl-camphidin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{18}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Camphidin mit Essigsäureanhydrid (TAFEL, ECKSTEIN, *B.* **34**, 3284). — Weiche Krystallmasse. Schmilzt zwischen 30° und 40°. Kp: 290—291°.

N-Benzoyl-camphidin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{18}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Camphidin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (v. BRAUN, *B.* **42**, 1431). Beim Kochen von 3[1]-Chlor-1[1]-benzamino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan (Bd. XII, S. 31; vgl. v. B., ANTON, *B.* **66** [1933], 1374) mit Natriummethylat oder -äthylat-Lösung (v. B., *B.* **42**, 1434). — Krystallmasse. F: 61°; Kp_{11}: 217—220°; leicht löslich in den üblichen Mitteln (v. B.). — Schmilzt man N-Benzoyl-camphidin vorsichtig mit Phosphorpentachlorid zusammen, erhält ½ Stde. im gelinden Sieden und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht 3[1]-Chlor-1[1]-benzamino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan (v. B.; vgl. v. B., A.).

Camphidin-N-thiocarbonsäureanilid $C_{17}H_{24}N_2S = C_{10}H_{18}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Camphidin und Phenylsenföl (TAFEL, ECKSTEIN, *B.* **34**, 3285). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 142—145°. Fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, sonst leicht löslich.

N-Nitroso-camphidin $C_{10}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{18}N\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Camphidin mit Natriumnitrit (T., E., *B.* **34**, 3285). — Nadeln (aus Alkohol).

C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N$.

1. Stammkerne C_4H_5N.

1. *Pyrrol* C_4H_5N. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen s. in nebenstehenden Formeln.

$$\begin{array}{c} HC\!-\!-\!-\!CH \\ \|4 \quad 3\| \\ \|5 \;1\; 2\| \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} HC\!-\!-\!-\!CH \\ \|\beta' \quad \beta\| \\ \|\alpha' \quad \alpha\| \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{array}$$

Pyrrol reagiert auch tautomer als Pyrrolenin $\begin{array}{c} HC{=\!=}CH \\ HC{:}N\cdot CH_2 \end{array}$ und $\begin{array}{c} HC{-\!-}CH_2 \\ HC\cdot N{:}CH \end{array}$.

Literatur: J. SCHMIDT, Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate [Stuttgart 1904]; H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934].

Pyrrol wurde 1834 von RUNGE im Steinkohlenteer und in den Produkten der trocknen Destillation von Knochen und Horn entdeckt und erhielt den Namen Pyrrol oder Rotöl wegen der roten Färbung, die der Dampf einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan erteilt (*Ann. Phys.* **31** [1834], 67); von ANDERSON (*A.* **105**, 349) wurde es 1858 zum erstenmal rein erhalten. Die Formel des Pyrrols wurde von BAEYER, EMMERLING, *B.* **3**, 517 aufgestellt.

Vorkommen und Bildung. Pyrrol entsteht bei der trocknen Destillation von Steinkohlen (RUNGE, *Ann. Phys.* **31** [1834], 67) sowie bei der trocknen Destillation von Knochen und Horn (RU., *Ann. Phys.* **31**, 68; ANDERSON, *A.* **80**, 63; *A.* **105**, 349). Bei der Destillation des Torbanits von Neu-Südwales (PETRIE, *C.* **1905** II, 1510). Man erhält Pyrrol neben homologen Verbindungen und anderen Produkten bei der Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCOCK, *Chem. N.* **78**, 210, 223). Beim Erhitzen von Albumin mit Bariumhydroxyd auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **25**, 290). Über die Bildung von Pyrrol durch Zersetzung von Eiweißsubstanzen vgl. a. K. KAUTZSCH und J. SCHMIDT in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abteilung I, Teil 4 [Berlin-Wien 1924], S. 455. Pyrrol entsteht in geringer Menge beim Durchleiten eines Gemisches von Acetylen und Ammoniak durch

ein glühendes Rohr (DEWAR, *J.* **1877**, 445). Beim Durchleiten von Diäthylamin durch ein schwach glühendes Rohr (BELL, *B.* **10**, 1868). Beim Überleiten des Dampfes von Äthylallylamin über Bleioxyd bei 400—500° (KOENIGS, *B.* **12**, 2344). Beim Kochen von Succindialdehyd mit Ammoniak und Essigsäure (HARRIES, *B.* **34**, 1496). Aus symm. Dichlordiacetamid (Bd. II, S. 200) bei der Destillation mit Zinkstaub (FINGER, *J. pr.* [2] **74**, 153). Beim Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der d-Zuckersäure auf 160° (BELL, LAPPER, *B.* **10**, 1962). Aus dem Ammoniumsalz der Schleimsäure bei der trocknen Destillation (SCHWANERT, *A.* **116**, 278), beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—200° (GOLDSCHMIDT, *Z.* **1867**, 280; vgl. KHOTINSKY, *B.* **42**, 2506) oder bei der Einw. von Spaltpilzen (CISZKIEWICZ, s. bei v. LIPPMANN, *B.* **26**, 3063; vgl. a. v. L., *B.* **25**, 3218). Beim Erhitzen des Calciumsalzes der Aminoglykolsäure (Bd. III, S. 598) (BÖTTINGER, *B.* **14**, 48). Aus d-Glutaminsäure beim Erhitzen über 190° (HAITINGER, *M.* **3**, 228). Beim Erhitzen von Brenzschleimsäure mit Chlorzink-Ammoniak und Calciumoxyd auf höchstens 280° (CANZONERI, OLIVERI, *G.* **16**, 487). Aus Tetrajodpyrrol beim Erwärmen mit Zinkstaub in Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 3027; *G.* **16**, 535). Bei der Destillation von Succinimid mit Zinkstaub (BELL, *B.* **13**, 878; BERNTHSEN, *B.* **13**, 1049) sowie beim Überleiten des Dampfes von Succinimid mit Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm (BELL). Beim Erhitzen von Pyrrol-carbonsäure-(2) (SCHWANERT, *A.* **116**, 275, 278) oder Pyrrol-carbonsäure-(3) (CIA., *M.* **1**, 626). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (H., *M.* **3**, 228).

Darst. Man erwärmt 100 g schleimsaures Ammonium mit 80 cm³ Glycerin vorsichtig auf 100° und destilliert dann das Gemisch über freier Flamme; Ausbeute 40—52% der Theorie (BLICKE, POWERS, *J. ind. eng. Chem.* **19** [1927], 1334; *C.* **1928** I, 921; ANDREWS, MCELVAIN, *Am. Soc.* **51** [1929], 888; BLICKE, BLAKE, *Am. Soc.* **52** [1930], 235; vgl. Organic Syntheses, Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 461; KHOTINSKY, *B.* **42**, 2506). Darstellung aus Knochenteer: WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 66, 70; CIA., DENNSTEDT, *B.* **19**, 173; *G.* **16**, 336.

Physikalische Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die sich an der Luft bräunt (ANDERSON, *A.* **105**, 353; SCHWANERT, *A.* **116**, 279). Kp_{761}: 130—131° (korr.) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **16**, 1536). $D^{12,5}$: 0,9752 (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 71); D_4^{21}: 0,9669 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 567,6 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [7] **17**, 446; *C. r.* **128**, 968). n_α^{21}: 1,5047; n_β^{21}: 1,5206; n_γ^{21}: 1,5311 (N., CA., *G.* **24** I, 272, 278). Über Dichte und Brechung vgl. ferner BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 603. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SCHW., *A.* **116**, 279). Unlöslich in wäßr. Alkalien, unter Veränderung löslich in verd. Säuren (ANDERSON, *A.* **105**, 354). Einfluß von Pyrrol auf die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 112.

Chemisches Verhalten. Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Pyrrol in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. Pyrrol liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Maleinimid (PLANCHER, CATTADORI, *R. A. L.* [5] **13** I, 490). Bei längerem Kochen von Pyrrol mit Salpetersäure erhält man Oxalsäure (ANDERSON, *A.* **105**, 355). Über die Oxydation von Pyrrol mit Silberoxyd vgl. GOLDSCHMIDT, *Z.* **1867**, 281; LJUBAWIN, *B.* **2**, 100; WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 72. Bei der Reduktion von Pyrrol mit Zinkstaub in salzsaurer (KNORR, RABE, *B.* **34**, 3497; D. R. P. 116335; *Frdl.* **6**, 1214; *C.* **1901** I, 71) oder essigsaurer (CIA., DENNSTEDT, *B.* **16**, 1536; CIA., MAGNAGHI, *G.* **15**, 481; CIA., *B.* **34**, 3952) Lösung entsteht Pyrrolin. Überführung von Pyrrol in Pyrrolin durch elektrolytische Reduktion in verd. Schwefelsäure: DE., D. R. P. 127086; *Frdl.* **6**, 1215; *C.* **1902** I, 338. Beim Behandeln von Pyrrol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel erhält man eine Verbindung $C_8H_{15}N$(?) (S. 162) und Pyrrolidin (PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 219; *G.* **36** II, 317). Bei Einw. von Chlor auf Pyrrol in alkoh. Lösung bildet sich 2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol (KALLE & Co., D. R. P. 38423; *Frdl.* **1**, 223). Beim Behandeln von Pyrrol mit Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung erhält man je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen 2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol, Dichlormaleinsäure und Dichloressigsäure (CIA., SILBER, *B.* **17**, 1743; **18**, 1763; *G.* **14**, 356; **16**, 39). Sulfurylchlorid liefert bei der Einw. auf Pyrrol je nach den angewandten Mengen 2-Chlor-pyrrol (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 20), 2.5-Dichlor-pyrrol (MA., BO., *G.* **35** I, 478), 2.3.5-Trichlor-pyrrol (MA., BO., *G.* **34** I, 256, 414), 2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol (MA., *G.* **32** I, 512) oder 2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin (MA., *G.* **32** II, 30). Mit Brom gibt Pyrrol in alkoh. Lösung 2.3.4.5-Tetrabrom-pyrrol (KALLE & Co., D. R. P. 38423; *Frdl.* **1**, 223; PL., SONCINI, *G.* **32** II, 465). Beim Behandeln von Pyrrol mit Kaliumhypobromit bilden sich Dibrommaleinimid und Dibrommaleinsäure (CIA., SI., *B.* **17**, 1745; **18**, 1764; *G.* **14**, 358). Pyrrol-Kalium liefert beim Behandeln mit Jod in Äther 2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol (CIA., DE., *B.* **15**, 2582; *G.* **13**, 18). 2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol erhält man auch beim Behandeln von Pyrrol mit Jod-Kaliumjodid in Kalilauge (CIA., SI., *B.* **18**, 1766; *G.* **16**, 43). Chlorjod-Salzsäure gibt bei Einw. auf Pyrrol eine Verbindung $C_4H_5N + ClI$ (DITTMAR, *B.* **18**, 1622). Bei der Einw. von

Amylnitrit auf Pyrrol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht das Natriumsalz des 3-Oximino-pyrrolenins (Syst. No. 3181) (SPICA, ANGELICO, *G.* **29** II, 58). Bei Einw. von Äthylnitrat in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat bildet sich das Natriumsalz des 3-Nitro-pyrrols (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] **11** II, 18; vgl. ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **12** I, 344; ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** I, 311; HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37**, 2544). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Pyrrol-Lösung erhält man Tripyrrol (S. 163) (DE., ZIMMERMANN, *B.* **21**, 1478); dieses entsteht auch beim Lösen von Pyrrol in 20%iger Salzsäure (DE., VOIGTLÄNDER, *B.* **27**, 478). Erwärmt man Pyrrol mit überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entsteht eine amorphe, orangerote Substanz (Pyrrolrot), die im allgemeinen schwer löslich ist und an der Luft braun bis braunschwarz wird (AN., *A.* **105**, 357; SCHWANERT, *A.* **116**, 279; vgl. HESSE, *A.* **119**, 368; WEIDEL, CIA., *B.* **13**, 72). Läßt man Pyrrol in verd. Schwefelsäure 1—2 Stdn. stehen, fügt überschüssiges Alkali zur Lösung und destilliert im Wasserdampfstrom unter starker Erhitzung, so erhält man Indol (DE., D. R. P. 125489; *C.* **1901** II, 1135; *Frdl.* **6**, 588; vgl. DE., VOIGTLÄNDER, *B.* **27**, 479). Beim Behandeln von Pyrrol mit Kalium in Ligroin erhält man Pyrrol-Kalium (REYNOLDS, *Soc.* **95**, 506; vgl. LJUBAWIN, *B.* **2**, 100; BELL, *B.* **11**, 1810). Pyrrol-Kalium entsteht auch beim Erhitzen von Pyrrol mit Kaliumhydroxyd (AN., *A.* **105**, 352; CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **19**, 173; *G.* **16**, 336). Natrium wirkt auf Pyrrol nur im Rohr bei sehr hoher Temperatur ein (CIA., DE., *B.* **19**, 174). Pyrrol-Kalium liefert beim Behandeln mit Trichlormonosilan je nach den Bedingungen [Pyrryl-(1)]-dichlormonosilan (S. 166) oder Tri-[pyrryl-(1)]-monosilan (S. 166) (REY., *Soc.* **95**, 509); mit Siliciumtetrachlorid in Petroläther entsteht Tetra-[pyrryl-(1)]-monosilan (S. 166) (REY., *Soc.* **95**, 507). Beim Kochen von Pyrrol mit Hydroxylamin in Alkohol bildet sich Succindialdehyd-dioxim (CIA., DE., *B.* **17**, 533; CIA., ZANETTI, *B.* **22**, 1969). Verhalten beim Erwärmen mit Phosphorsäure: RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280.

Pyrrol-Kalium reagiert mit Methyljodid im Rohr unter starker Wärmeentwicklung; dabei entsteht N-Methyl-pyrrol (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 2951; *G.* **15**, 17). Beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit Äthyljodid erhält man N-Äthyl-pyrrol, 2-Äthyl-pyrrol und 1.2-Diäthyl-pyrrol (LJUBAWIN, *B.* **2**, 101; BELL, *B.* **11**, 1810; CIAMICIAN, ZANETTI, *G.* **19**, 90; *B.* **22**, 660; ZA., *G.* **19**, 290; **21** I, 248; *B.* **22**, 2515; vgl. HESS, WISSING, *B.* **47** [1914], 1424; HESS, WI., SUCHIER, *B.* **48** [1915], 1883; DE JONG, *R.* **48** [1929], 1029). Beim Erhitzen von 2 Mol Pyrrol-Kalium mit 1 Mol Methylenchlorid auf 120—130° erhält man N.N'-Methylen-di-pyrrol (S. 165) und Di-α-pyrryl-methan (Syst. No. 3475) (PICTET, RILLIET, *B.* **40**, 1170). Pyrrol liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat auf 200° in sehr geringer Menge Pyridin (DE., ZIMMERMANN, *B.* **18**, 3317). Gibt beim Erhitzen mit Benzalchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf 160—170° im Rohr 3-Phenyl-pyridin (CIA., SILBER, *B.* **20**, 192). Beim Erwärmen von Pyrrol-Kalium mit Chloroform in Äther erhält man 3-Chlor-pyridin und Pyrrolrot (CIA., DE., *B.* **14**, 1153; *G.* **11**, 302). Pyrrol liefert beim Erwärmen mit Chloroform und Kalilauge auf 50—55° 2-Formyl-pyrrol (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* **33**, 538). Bei der Einw. von Bromoform auf Pyrrol-Kalium in absol. Äther (CIA., DE., *B.* **15**, 1173; *G.* **12**, 212) oder auf Pyrrol in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (CIA., SI., *B.* **18**, 723; *G.* **15**, 188) entsteht 3-Brom-pyridin. Mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert Pyrrol-Kalium bei gelindem Erwärmen unter Bildung von 3-Chlor-pyridin (CIA., DE., *B.* **15**, 1179; *G.* **12**, 220). Beim Erwärmen von Pyrrol mit Tetrachlorkohlenstoff und wäßrig-alkoholischer Kalilauge bildet sich Pyrrol-carbonsäure-(2) (CIA., SI., *B.* **17**, 1437; *G.* **14**, 265). Bei der Destillation von Pyrrol mit Methanol über Zinkstaub entstehen 2-Methyl-pyrrol, wenig 3-Methyl-pyrrol und 2.3-Dimethyl-pyrrol, neben anderen Produkten (DE., *B.* **24**, 2559). Destilliert man ein Gemisch von Pyrrol und Äthylalkohol über Zinkstaub bei 270—280°, so erhält man 2-Äthyl-pyrrol, 2.5-Diäthyl-pyrrol (S. 179) und 2.3.4- (oder 2.3.5)-Triäthyl-pyrrol (S. 181) (DE., *B.* **23**, 2562; vgl. H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 33, 46). Mit Pikrinsäure entsteht ein in roten Nadeln krystallisierendes, unbeständiges Pikrat (LJUBAWIN, Ж. **14**, 7 Anm. 1; DE., VOIGTLÄNDER, *B.* **27**, 479). Pyrrol liefert beim Kochen mit Triphenylcarbinol in Eisessig Triphenyl-α-pyrryl-methan (Syst. No. 3093) (KHOTINSKY, PATZEWITCH, *B.* **42**, 3104). Über die Reaktion von Pyrrol mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure vgl. PI., RI., *B.* **40**, 1167; TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. **48** [1916], 748; *C.* **1923** I, 1505. Pyrrol liefert beim Kochen mit Paraldehyd und Zinkchlorid 2-Äthyl-pyrrol neben anderen Produkten (DE., ZI., *B.* **19**, 2190). Bei Einw. von Chloral auf Pyrrol erhält man 3-Chlor-pyridin (CIA., DE., *B.* **15**, 1180; *G.* **12**, 221). Beim Kochen mit Aceton und Zinkchlorid erhält man 2-Isopropyl-pyrrol (DE., ZI., *B.* **20**, 851). Pyrrol kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von wenig Salzsäure unter Bildung von Acetonpyrrol $C_{28}H_{36}N_4$ (Syst. No. 4028) (BAEYER, *B.* **19**, 2184; DE., ZI., *B.* **20**, 2450; DE., *B.* **23**, 1371; vgl. TSCH., TRONOW, Ж. **48** [1916], 105, 127; *C.* **1923** III, 1295, 1296; SABALITSCHKA, HAASE, *Ar.* **266** [1928], 484). Analoge Kondensationsprodukte erhält man mit Methyläthylketon (DE., ZI., *B.* **20**, 2454; vgl. TSCH., TR., Ж. **48**, 1197; *C.* **1923** III, 1086; SA., H., *Ar.* **266**, 486) und Diäthylketon (DE., ZI.; SA., H.). Pyrrol liefert beim Kochen

mit Acetonylaceton in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinkacetat 4.7-Dimethyl-indol (PLANCHER, *B.* 35, 2607; *R. A. L.* [5] 11 II, 212; PL., CARAVAGGI, *R. A. L.* [5] 14 I, 157). Beim Kochen von Pyrrol mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man N-Acetyl-pyrrol und 2-Acetyl-pyrrol (CIA., DE., *B.* 16, 2348; *G.* 13, 456; vgl. SCHIFF, *B.* 10, 1501). Acetylchlorid reagiert mit Pyrrol-Kalium unter Bildung von N-Acetyl-pyrrol (CIA., DE., *B.* 16, 2353; *G.* 13, 460). Bei Einw. von Trichloressigsäureäthylester auf Pyrrol-Kalium bildet sich 3-Chlor-pyridin (CIA., DE., *B.* 15, 1180; *G.* 12, 221). Bei der Kondensation von Pyrrol mit Phthalsäureanhydrid entsteht 2-Phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (CIA., DE., *G.* 15, 25; *B.* 17, 2959; DE., ZI., *B.* 19, 2200; CIA., *B.* 37, 4239; vgl. ODDO, TOGNACCHINI, *G.* 53 [1923], 265; O., MINGOJA, *G.* 55 [1925], 235; O., *G.* 55, 242). Beim Erhitzen von Pyrrol mit Ammoniumcarbonat-Lösung auf 130—140° entsteht Pyrrol-carbonsäure-(2) (CIA., SI., *B.* 17, 1150; *G.* 14, 162). Pyrrol-carbonsäure-(2) erhält man neben Pyrrol-carbonsäure-(3) beim Erhitzen von Pyrrol-Kalium im Kohlensäurestrom auf 200—220° (CIA., *M.* 1, 625; CIA., SI., *B.* 17, 1438; *G.* 14, 266). Läßt man auf Pyrrol-Kalium Chlorameisensäureäthylester in Äther einwirken, so erhält man Pyrrol-N-carbonsäure-äthylester (CIA., DE., *B.* 15, 2579; *G.* 12, 84; CIA., MAGNAGHI, *B.* 18, 416; *G.* 15, 285). Bei Einw. von Chlorcyan auf Pyrrol-Kalium in Äther entsteht eine Flüssigkeit, die beim Aufbewahren trimolekulares N-Cyan-pyrrol (F: 210°) (Syst. No. 3988) abscheidet (CIA., DE., *B.* 16, 65). Pyrrol liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat 2-Benzolazo-pyrrol (Syst. No. 3181); bei Gegenwart von Alkalicarbonat oder Alkalilauge entsteht als Hauptprodukt 2.5-Bis-benzolazo-pyrrol (Syst. No. 3448) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2251). Pyrrol gibt mit Alloxan in wäßr. Lösung (CIA., MAGNAGHI, *B.* 19, 106; *G.* 16, 198) unter Zusatz von etwas Soda (CIA., SI., *B.* 19, 1709; *G.* 16, 358) eine Verbindung $C_8H_7O_4N_3$ (s. bei Alloxan, Syst. No. 3627); Farbreaktion mit Alloxan s. u. Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht Pyrrolmagnesiumjodid (S. 163) (ODDO, *G.* 39 I, 654). Bei der Kondensation von Pyrrol mit Isatin erhält man blaue Produkte (Pyrrolblau; Syst. No. 3206 bei Isatin) (V. MEYER, *B.* 16, 2974; CIA., SI., *B.* 17, 142; LIEBERMANN, HÄSE, *B.* 38, 2847; L., KRAUSS, *B.* 40, 2493; vgl. a. PRATESI, *A.* 504 [1933], 258).

Farbreaktionen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan färbt sich in Pyrroldampf rot (RUNGE, *Ann. Phys.* 31 [1834], 67; ANDERSON, *A.* 105, 354; vgl. a. E. ERDMANN, H. ERDMANN, *B.* 32, 1218 Anm. 2; E. ERD., *B.* 35, 1859; NEUBERG, *C.* 1904 II, 1435); da die gleiche Reaktion, wie REICHSTEIN (*Helv.* 15 [1932], 1110) feststellte, auch in der Furanreihe auftritt, hat sie als Nachweis für Pyrrol und Pyrrolderivate in neuerer Zeit an Bedeutung verloren. Pyrrol gibt mit Chinon in wäßr. Lösung eine violette Färbung, in verd. Schwefelsäure einen dunkelgrünen Niederschlag (MEYER, STADLER, *B.* 17, 1035). Gibt mit Chloranil beim Erwärmen in äther. Lösung eine weinrote Färbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 101; *G.* 41 I, 667). Kocht man Alloxan-Lösung mit wenig Pyrrol, so erhält man eine violettblaue Färbung, die beim Abkühlen in Rot übergeht; beim Zufügen von Natronlauge schlägt die Farbe in Grün um und geht dann in Blau über (AGRESTINI, *C.* 1902 I, 631). Farbreaktion von Pyrrol mit Isatin s. oben.

Salze und additionelle Verbindungen des Pyrrols.

$C_4H_5N + ClI$. Schwarzer Niederschlag (DITTMAR, *B.* 18, 1622). — KC_4H_4N. *B.* Aus Pyrrol beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (ANDERSON, *A.* 105, 352; CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 19, 173; *G.* 16, 336) oder beim Behandeln mit Kalium (LJUBAWIN, *B.* 2, 100; BELL, *B.* 11, 1810) in Ligroin (REYNOLDS, *Soc.* 95, 506). Krystallinische Masse. Wird durch Wasser gespalten (AN.). — $4C_4H_5N + 3CdCl_2$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure (AN., *A.* 105, 356). — $C_4H_5N + 2HgCl_2$ [1]). Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (AN., *A.* 105, 356). — $C_4H_5N + Ni(CN)_2 + NH_3$. Krystallines Pulver, das sich an der Luft bräunt (HOFMANN, ARNOLDI, *B.* 39, 341). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_4H_5N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 95° (VAN ROMBURGH, *R.* 14, 68). Zersetzt sich an der Luft sowie bei Einw. von Alkohol. — Verbindung mit Triphenylmethan $C_4H_5N + C_{19}H_{16}$. Krystalle, die sich an der Luft bald zersetzen (HARTLEY, THOMAS, *Soc.* 89, 1024).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Pyrrol.

Verbindung $C_8H_{15}N(?)$. *B.* Neben Pyrrolidin durch katalytische Hydrierung von Pyrrol in Gegenwart von Nickel bei 180—190° (PADOA, *R. A. L.* [5] 15 I, 221; *G.* 36 II, 318, 320). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P.).

[1]) Über Konstitution und Zusammensetzung von Pyrrolquecksilber-Verbindungen vgl. WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* 385 [1911], 195; FISCHER, MÜLLER, *H.* 148 [1925], 163.

Trimeres Pyrrol, Tripyrrol $C_{12}H_{15}N_3$ bezw. $C_{12}H_{17}ON_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PIERONI, MOGGI, *R. A. L.* [5] **31** I [1922], 381; *G.* **53** [1923], 122; TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, Ж. **47** [1915], 1224; *C.* **1916** I, 1246; TR., POPOW, Ж. **58** [1926], 745; *C.* **1927** I, 744. — *B.* Das Hydrochlorid erhält man beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Pyrrol-Lösung (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **21**, 1478) sowie beim Lösen von Pyrrol in 20%iger Salzsäure (DE., VOIGTLÄNDER, *B.* **27**, 478). — Krystalle. Verwandelt sich beim Aufbewahren in eine in Äther schwerer lösliche Form, die aus Alkohol oder Methanol in Nadeln vom Schmelzpunkt 121° krystallisiert (D., V.; vgl. dazu TSCH., TR., W.). Beim Erhitzen über 300° erhält man Ammoniak, Pyrrol und Indol (DE., V.). Zur Überführung in Indol vgl. auch DE., D. R. P. 125489; *C.* **1901** II, 1135; *Frdl.* **6**, 588. — $C_{12}H_{15}N_3 + HCl$. Krystalle. Färbt sich am Licht braun; löslich in Wasser und Alkohol (DE., Z.).

Verbindung $(C_4H_5N)_4 + H_4Fe(CN)_6$. *B.* Beim Fällen einer stark gekühlten Lösung von Pyrrol in Salzsäure mit Kaliumferrocyanid (CIA., ZANETTI, *G.* **23** II, 423; *B.* **26**, 1712; Z., *G.* **24** II, 373). — Farblose Schuppen, die sich über Schwefelsäure erst gelblich und dann grünlich färben. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Liefert bei Einw. von Kalilauge ein amorphes Produkt.

Pyrrolmagnesiumhydroxyd, Pyrrylmagnesiumhydroxyd C_4H_5ONMg = HC——CH:HC·N(Mg·OH)·CH:CH oder HC——CH:HC·NH·C(Mg·OH):CH. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **40** II [1910], 353; O., DAINOTTI, *G.* **42** I [1912], 727; O., MAMELI, *G.* **43** II [1913], 504; WILLSTÄTTER, FORSÉN, *A.* **396** [1913], 185; HESS, WISSING, *B.* **47** [1914], 1416; TSCHELINZEW, TERENTJEW, *B.* **47**, 2647, 2651; MCCAY, SCHMIDT, *Am. Soc.* **48** [1926], 1936; NENITZESCU, *C.* **1930** I, 2562; GILMAN, HECK, *Am. Soc.* **52** [1930], 4950. — *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Pyrrol in Äther (ODDO, *G.* **39** I, 654). — Das Jodid liefert bei Einw. von Kohlendioxyd in Äther Pyrrol-carbonsäure-(2), bei der Reaktion mit Chlorameisensäure-äthylester Pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester (O., *G.* **39** I, 656, 658). — Verbindung des Jodids mit Pyridin $C_4H_4NIMg + 2C_5H_5N$. Gelbliches Pulver. Färbt sich am Licht grünlichbraun; wird durch Feuchtigkeit schnell zersetzt (O., *G.* **39** I, 655).

N-Methyl-pyrrol $C_5H_7N = C_4H_4N \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 1-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* **10**, 1866) oder saurem schleimsaurem Methylamin (PICTET, *B.* **37**, 2792). Aus Pyrrol-Kalium und Methyljodid im Rohr (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 2951; *G.* **15**, 17). — Eigenartig pyrrolähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 112—113° (B.); $Kp_{747,5}$: 114—115° (korr.) (C., D.); Kp_{730}: 112—112,5° (korr.) (P.). D^{10}: 0,9203 (B.); D_4^{15}: 0,9145 (P.). n_D^{15}: 1,4899 (P.). — Verändert sich leicht am Licht und an der Luft (C., D.). Liefert beim Destillieren durch ein schwach glühendes Rohr 2-Methyl-pyrrol und Pyridin (P.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 1-Methyl-2-acetyl-pyrrol (C., D.; DE VARDA, *B.* **21**, 2872). Bei der Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Methanol bei 140° im Rohr erhält man 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder 1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin (S. 180), ein Gemisch nicht isolierter Trimethylpyrrole $(CH_3)_3C_4H_2N \cdot CH_3$ und andere Produkte (CIAMICIAN, ANDERLINI, *G.* **18**, 570; **19**, 103; *B.* **21**, 2863; **22**, 656; *C.*, *B.* **37**, 4225, 4230).

N-Äthyl-pyrrol $C_6H_9N = C_4H_4N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit Äthyljodid, neben am Kohlenstoff äthylierten Derivaten (LJUBAWIN, *B.* **2**, 101; BELL, *B.* **11**, 1810; CIAMICIAN, ZANETTI, *G.* **19**, 90; *B.* **22**, 660). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von schleimsaurem oder zuckersaurem Äthylamin (B., *B.* **9**, 936; **10**, 1862; B., LAPPER, *B.* **10**, 1962). Beim Erhitzen von 1-Äthyl-pyrrol-carbonsäure-(2) für sich oder mit verd. Säuren (B., *B.* **10**, 1864; B., LA., *B.* **10**, 1961). — Pyrrolähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 131° (B., *B.* **10**, 1862); Kp_{763}: 129—130° (korr.) (ZANETTI, *G.* **19**, 291; *B.* **22**, 2515). D^{10}: 0,9042; D^{16}: 0,8881 (B., *B.* **9**, 936; **10**, 1862). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther; sehr schwer löslich in verd., leicht in konz. Mineralsäuren (B., *B.* **9**, 936; **10**, 1862). — Liefert beim Schütteln mit Bromwasser 1-Äthyl-2.3.4.5-tetrabrom-pyrrol (B., *B.* **10**, 1863; **11**, 1812). Einw. von Salzsäure: B., *B.* **11**, 1811. Gibt mit Quecksilberchlorid in Alkohol einen weißen Niederschlag (B., *B.* **10**, 1862). Über Fällungsreaktionen mit komplexen anorganischen Säuren vgl. C., Z., *G.* **23** II, 424. Liefert beim Kochen mit 2 Mol salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von 1 Mol wasserfreiem Natriumcarbonat in Alkohol Succindialdoxim und Äthylamin (C., Z., *B.* **23**, 1788; *G.* **21** I, 238). — Gibt mit Schwefelsäure eine dunkelfarbene Lösung, die mit Kaliumdichromat tiefschwarz wird (B., *B.* **10**, 1862). Der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rot (B., *B.* **10**, 1862).

Verbindung $(C_6H_9N)_4 + H_4Fe(CN)_6$. Krystalle. Schwerer löslich in Wasser als die entsprechende Pyrrol-Verbindung (C., Z., *G.* **23** II, 425; *B.* **26**, 1712).

N-Propyl-pyrrol $C_7H_{11}N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit Propyljodid (ZANETTI, *B.* **22**, 2518; *G.* **19**, 295). — Flüssigkeit. $Kp_{755,8}$: 145,5—146,5°.

N-Isoamyl-pyrrol $C_9H_{15}N = C_4H_4N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Entsteht neben 1-Isoamyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-isoamylamid bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* **10**, 1866). — Flüssig. Kp: 180—184°. D^{10}: 0,8786.

N-Allyl-pyrrol $C_7H_9N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit Allylbromid in Äther (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **15**, 2581; *G.* **13**, 17). — Öl, das sich an der Luft bräunt und verharzt. Kp_{48}: 105°. Zersetzt sich fast völlig bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Salzsäure mit roter Farbe; aus der Lösung wird durch Wasser ein flockiger, dem Pyrrolrot ähnlicher Niederschlag gefällt. Gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid einen amorphen, gelben Niederschlag.

N-Phenyl-pyrrol $C_{10}H_9N = C_4H_4N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 148), neben N-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-anilid und N.N'-Diphenyl-harnstoff (FEIST, *B.* **35**, 1654 Anm.; PICTET, STEINMANN, *C.* **1902** I, 1297; *B.* **35**, 2530). Bei der trocknen Destillation von zuckersaurem Anilin (ALTMANN, zit. bei LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933). Aus 1-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 166° oder beim Kochen mit Wasser (P., ST.). — Campherartig riechende Schuppen. Sublimiert in Tafeln (P., CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1905). F: 62° (K.). Kp_{38}: 140° (F.); Kp: 234° (P., C.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1283,4 kcal/Mol (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 423). Sehr leicht löslich in Petroläther (F.), löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (K.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (P., C.). — Färbt sich an der Luft rötlich (K.). Lagert sich bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr zum Teil in 2-Phenyl-pyrrol um (P., C.). Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert (K.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1788; *G.* **21** I, 239). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und etwas Kaliumdisulfat auf 120° die Verbindung $(C_{17}H_{13}N)_x$ (s. u.) und die Verbindung $(C_{16}H_{15}N)_x$ (s. u.) (F.). Läßt sich mit 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) zu [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo2⟩-[1-phenyl-pyrrol], mit Diphenyl-bis-diazoniumchlorid zu Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo2⟩-1-phenyl-pyrrol] kuppeln (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHEK, *B.* **42**, 2511). Färbt in salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung einen Fichtenspan violett (P., C.). — $2C_{10}H_9N + HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Alkohol (K.).

Verbindung $(C_{16}H_{15}N)_x$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-pyrrol mit Benzaldehyd und etwas Kaliumdisulfat auf 120°, neben der Verbindung $(C_{17}H_{13}N)_x$ (s. u.) (F., *B.* **35**, 1654). — Blaßrosa Pulver (aus Aceton + Alkohol). F: 231°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, und Aceton, schwer in Ligroin, Alkohol und Äther.

Verbindung $(C_{17}H_{13}N)_x$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-pyrrol mit Benzaldehyd und etwas Kaliumdisulfat auf 120°, neben der Verbindung $(C_{16}H_{15}N)_x$ (F., *B.* **35**, 1654). — Pulver (aus Aceton + Alkohol). F: 265,5°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N-o-Tolyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von schleimsaurem o-Toluidin (PICTET, *B.* **37**, 2795). — Farbloses Öl. Kp: 246°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr 2-o-Tolyl-pyrrol.

N-p-Tolyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von schleimsaurem (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933; PICTET, *B.* **37**, 2795) oder zuckersaurem (ALTMANN, zit. bei L., *B.* **14**, 933) p-Toluidin. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82° (P.); $Kp_{728,5}$: 252° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser (P.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr 2-p-Tolyl-pyrrol (P.). Über die Reaktion mit Acetylchlorid vgl. L., *B.* **14**, 934.

N-Benzyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Pyrrol-Kalium mit Benzylchlorid im Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 1369; *G.* **17**, 135). Bei der Destillation von saurem schleimsaurem Benzylamin (PICTET, *B.* **38**, 1947). — Schmilzt bei Handwärme. Kp_{17}: 138—139°; Kp_{765}: 247° (CI., S.); Kp: 245—246° (P.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (CI., S.). — Färbt sich an der Luft und am Licht gelb (CI., S.). Liefert beim Destillieren durch ein schwach glühendes Rohr 3-Phenyl-pyridin und geringe Mengen Pyridin (P.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 240° entsteht 1-Benzyl-2.5-diacetyl-pyrrol (CI., S.).

N-α-Naphthyl-pyrrol $C_{14}H_{11}N = C_4H_4N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Destillation von schleimsaurem α-Naphthylamin (PICTET, *B.* **37**, 2795). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr tritt völlige Zersetzung ein.

N-β-Naphthyl-pyrrol $C_{14}H_{11}N = C_4H_4N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Destillation von schleimsaurem β-Naphthylamin (P., *B.* **37**, 2795). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 107°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr 2-β-Naphthyl-pyrrol.

N.N'-Methylen-di-pyrrol $C_9H_{10}N_2 = (C_4H_4N)_2CH_2$. *B.* Neben Di-α-pyrryl-methan beim Erhitzen von 2 Mol Pyrrol-Kalium mit 1 Mol Methylenchlorid im Rohr auf 120—130° (PICTET, RILLIET, *B.* **40**, 1169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Sublimiert bei 100°. Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien. — Lagert sich beim Erhitzen auf 300° im Rohr in Di-α-pyrryl-methan um. Bei der Destillation durch ein glühendes Rohr entstehen Pyrrol, Pyridin und andere Produkte. — Gibt violettrote Fichtenspanreaktion.

N-Acetyl-pyrrol $C_6H_7ON = C_4H_4N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Acetyl-pyrrol beim Kochen von Pyrrol mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder besser bei der Einw. von Acetylchlorid auf Pyrrol-Kalium in Äther unter Kühlung (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **16**, 2348, 2353; *G.* **13**, 456, 460). — Flüssigkeit. Kp: 181—182° (korr.) (C., SILBER, *B.* **18**, 881; *G.* **15**, 193). Fast unlöslich in Wasser (C., D.). Unlöslich in verd. Kalilauge (C., D.). — Liefert beim Erhitzen auf 250—280° im Rohr 2-Acetyl-pyrrol (C., MAGNAGHI, *B.* **18**, 1828; *G.* **15**, 257). Reduziert Silbernitrat-Lösung (C., D.). Verharzt beim Behandeln mit Salzsäure (C., D.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Kalilauge in Pyrrol und Essigsäure (C., D.). Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen weißen Niederschlag (C., D.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 290—300° entsteht 2.5-Diacetyl-pyrrol (C., S.).

N-Propionyl-pyrrol $C_7H_9ON = C_4H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2-Propionyl-pyrrol beim Kochen von Pyrrol mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 1760). — Gelbliches Öl, das sich an der Luft und am Licht dunkler färbt. Kp: 192—194°. — Wird durch Kochen mit Alkalilauge in Pyrrol und Propionsäure zerlegt.

N-Benzoyl-pyrrol $C_{11}H_9ON = C_4H_4N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrol-Kalium und Benzoylchlorid in Benzol (PICTET, *B.* **37**, 2797). — Gelbliches Öl. Kp_{715}: 276° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr entsteht 2-Benzoyl-pyrrol.

Pyrrol-N-carbonsäure-äthylester („Tetrolurethan") $C_7H_9O_2N = C_4H_4N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pyrrol-Kalium und Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **15**, 2579; *G.* **12**, 84; C., MAGNAGHI, *B.* **18**, 416; *G.* **15**, 285). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{770}: 180° (C., D.). Fast unlöslich in Wasser und schwerer als dieses (C., D.). — Wird von Salzsäure verharzt (C., D.). Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Pyrrol, Alkohol und Kohlendioxyd (C., D.). Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 110° entsteht Pyrrol-N-carbonsäure-amid; bei 130° erfolgt Zersetzung in Pyrrol, Harnstoff und Alkohol (C., D.).

Pyrrol-N-carbonsäure-amid („Tetrolharnstoff") $C_5H_6ON_2 = C_4H_4N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol-N-carbonsäure-äthylester mit Ammoniak im Rohr auf 110° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **15**, 2580; *G.* **12**, 85; C., MAGNAGHI, *B.* **18**, 416; *G.* **15**, 285). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (C., M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 521). F: 165° bis 166° (C., M.). Sublimierbar; leicht löslich in siedendem Wasser (C., D.).

N.N'-Carbonyl-di-pyrrol („Ditetrolharnstoff") $C_9H_8ON_2 = (C_4H_4N)_2CO$. *B.* Neben Di-α-pyrryl-keton bei der Einw. von Phosgen in Benzol auf Pyrrol-Kalium in absol. Äther (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* **18**, 415; *G.* **15**, 283). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (C., M., *B.* **18**, 417; *G.* **15**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 521). F: 62—63°; Kp: 238°; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser (C., M., *B.* **18**, 415, 416). — Liefert beim Erhitzen auf 250° im Rohr Di-α-pyrryl-keton und N-α-Pyrroyl-pyrrol (C., M., *B.* **18**, 1829; *G.* **15**, 258). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung; wird von siedender Kalilauge in Pyrrol und Kohlendioxyd gespalten (C., M., *B.* **18**, 416).

[Pyrryl-(1)]-dichlormonosilan $C_4H_5NCl_2Si = C_4H_4N\cdot SiHCl_2$. *B.* Aus Pyrrol-Kalium und Trichlormonosilan in Petroläther unter Kühlung mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol (REYNOLDS, *Soc.* **95**, 509). — Rauchende Flüssigkeit. Kp_{50}: 135°. Wird durch Wasser zersetzt.

Tri-[pyrryl-(1)]-monosilan $C_{12}H_{13}N_3Si = (C_4H_4N)_3SiH$. *B.* Durch Einleiten einer Mischung von gasförmigem Trichlormonosilan und Wasserstoff in eine Suspension von Pyrrol-Kalium in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur (R., *Soc.* **95**, 510). — Dunkelgrüne Flüssigkeit, die sich beim Destillieren unter 25 mm Druck oberhalb 220° zersetzt. Löslich in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Alkohol, Wasser, Säuren und Basen zersetzt.

Tetra-[pyrryl-(1)]-monosilan, Silicotetrapyrrol $C_{16}H_{16}N_4Si = (C_4H_4N)_4Si$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Pyrrol-Kalium auf Siliciumtetrachlorid in Petroläther unter starker Kühlung (R., *Soc.* **95**, 507). — Prismen (aus Petroläther). F: 173,4° (korr.). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Petroläther und in Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Verkohlt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter gleichzeitiger Bildung von Pyrrol. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

2-Chlor-pyrrol $C_4H_4NCl = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von $1^1/_4$ Mol Sulfurylchlorid auf 1 Mol Pyrrol in Äther (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 20; vgl. M., *G.* **32** I, 511). — Schwere, gelbe Flüssigkeit. Ist mit Wasserdampf flüchtig und explodiert in trocknem Zustand (M.). — Gibt mit Brom in Alkohol + Äther 5-Chlor-2.3.4-tribrom-pyrrol (M., B.).

2.5-Dichlor-pyrrol $C_4H_3NCl_2 = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ ClC\cdot NH\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von $2^1/_4$ Mol Sulfurylchlorid auf 1 Mol Pyrrol bei 0° (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** I, 477; vgl. M., *G.* **32** I, 511). — Nach bitteren Mandeln riechendes, dunkelgelbes Öl (M., B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (M.). Zersetzt sich sofort in trocknem Zustand; in Äther, Alkohol und Benzol im Dunkeln einige Tage haltbar (M., B.). Schwer löslich in verdünnter kalter Alkalilauge (M., B.). — Liefert mit Brom in Alkohol + Äther 2.5-Dichlor-3.4-dibrom-pyrrol (M., B.).

2.3.5-Trichlor-pyrrol $C_4H_2NCl_3 = \begin{matrix} HC\text{——}CCl \\ ClC\cdot NH\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von 3,5 Mol Sulfurylchlorid auf 1 Mol trocknes Pyrrol in absol. Äther unter Eiskühlung (M., B., *G.* **34** I, 256, 414). — Gelbliches Öl von charakteristischem Geruch. Ist schwerer als Wasser. — Bräunt sich am Licht und an der Luft. Wird von Salpetersäure (D: 1,48) zu Chlormaleinsäureimid oxydiert.

1-Methyl-2.3.5-trichlor-pyrrol $C_5H_4NCl_3 = \begin{matrix} HC\text{————}CCl \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-pyrrol und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (M., B., *G.* **34** I, 257). — Öl von charakteristischem Geruch. Ist schwerer als Wasser (M., B.). — Wird von Salpetersäure (D: 1,48) zu Chlormaleinsäuremethylimid oxydiert (M., B.). Liefert mit Brom in Wasser 1-Methyl-2.4.5-trichlor-3-brom-pyrrol (M., *G.* **34** I, 485).

2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol $C_4HNCl_4 = \begin{matrix} ClC\text{——}CCl \\ ClC\cdot NH\cdot CCl \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Pyrrol mit Chlor in alkoh. Lösung unter Kühlung (KALLE & Co., D. R. P. 38423; *C.* **1887**, 423; *Frdl.* **1**, 223). Bei der Einw. von 4 Mol Sulfurylchlorid auf 1 Mol Pyrrol in absol. Äther bei 0° (MAZZARA, *G.* **32** I, 512). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1743; **18**, 1763; *G.* **14**, 356; **16**, 39). Beim Behandeln von 2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin mit Natriumamalgam in Eisessig + Äther (ANSCHÜTZ, SCHROETER, *A.* **295**, 84). Aus Heptachlor-pyrrolin beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure (C., SI., *B.* **16**, 2398; **17**, 555; *G.* **13**, 418; **14**, 33). Aus Pyrrolcarbonsäuren bei Einw. von Chlor in alkoh. Lösung (K. & Co.). Beim Behandeln von Perchlorpyrokolloktachlorid $\begin{matrix} Cl_2C\text{——}N\cdot CO\cdot CCl\cdot CCl_2\cdot CCl_2 \\ Cl_2C\cdot CCl_2\cdot CCl\cdot CO\cdot N\text{————}CCl_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3589) mit Zinkstaub und Essigsäure (C., SI., *B.* **16**, 2390). — Blättchen (aus Petroläther) von charakteristischem Geruch. F: 110° (Zers.); flüchtig (C., SI., *B.* **16**, 2391). Zersetzt sich zum Teil bei der Wasserdampfdestillation (M., *G.* **32** I, 513). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (C., SI., *B.* **16**, 2391). Rötet in Wasser und verd. Alkohol Lackmuspapier (C., SI., *B.* **16**, 2391). Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag (C., SI., *B.* **16**, 2391). — Wird beim Aufbewahren braun und verkohlt nach einigen Tagen (C., SI., *B.* **16**, 2391). Wird von siedender Salzsäure, von Natriumamalgam, von Zinkstaub und siedender Kalilauge nicht angegriffen (C., SI., *B.* **16**, 2391).

Liefert mit Sulfurylchlorid in absol. Äther 2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin (M., *G.* **32** II, 30, 33). Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid in Alkohol 2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol (K. & Co.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit rotbrauner Farbe, die auf Zustaz von wenig Wasser violett wird; mehr Wasser gibt eine grüne Färbung oder Fällung, nachfolgender Zusatz von Kalilauge eine orangegelbe Lösung (C., Si., *B.* **16**, 2391).

1-Methyl-2.3.4.5-tetrachlor-pyrrol $C_5H_3NCl_4 = \begin{array}{l} ClC{-}{-}{-}{-}CCl \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (Mazzara, Borgo, *G.* **34** I, 258, 260). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 118—119° (M., B.). Schwer löslich in siedendem Wasser; flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe reizen die Schleimhäute (M., B.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,50) bei 0° (M., B.) oder mit Brom in Eisessig (M., *G.* **34** I, 489) Dichlormaleinsäuremethylimid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosaroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag (M., B.).

1-Phenyl-2.3.4.5-tetrachlor-pyrrol $C_{10}H_5NCl_4 = \begin{array}{l} ClC{-}{-}{-}{-}CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Succinanil (Syst. No. 3201) (Anschütz, Beavis, *A.* **295**, 30). — Würfel (aus Ligroin). F: 93°.

2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin $C_4NCl_5 = \begin{array}{l} ClC{=}CCl \\ ClC{:}N\cdot CCl_2 \end{array}$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Dichlormaleinsäureimid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° (Anschütz, Schroeter, *A.* **295**, 82). Neben wenig Dichlormaleinimiddichlorid aus Succinimid und 4 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform (A., Sch., *A.* **295**, 87). Bei der Einw. von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Pyrrol bei 0° oder auf frisch hergestelltes 2.3.4.5-Tetrachlorpyrrol (Mazzara, *G.* **32** II, 30, 33). — Gelbliche, die Schleimhäute reizende Flüssigkeit. $Kp_{ca.\ 10}$: 90,5° (A., Sch.); Kp_{150}: 142°; Kp: 209° (M.). Unlöslich in kaltem Wasser (A., Sch.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Eisessig + Äther 2.3.4.5-Tetrachlor-pyrrol (A., Sch.). Gibt in feuchter Luft Salzsäure ab (M.). Wird durch siedendes Wasser oder durch Alkohol in Dichlormaleinsäureimid verwandelt (A., Sch.). Beim Behandeln mit Anilin in Äther erhält man Anilin-hydrochlorid und ein rotes Pulver (A., Sch.).

2.4.5-Trichlor-3-brom-pyrrol $C_4HNCl_3Br = \begin{array}{l} ClC{-}{-}{-}CBr \\ ClC\cdot NH\cdot CCl \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 2.3.5-Trichlor-pyrrol in Äther bei 0° im Dunkeln (Mazzara, *G.* **34** II, 178). — In durchfallendem Licht farblose, in auffallendem rötlichgelbe Prismen (aus Petroläther), die sich am Licht violett, dann braun färben unter Entwicklung von Säuredämpfen. F: 115° (Zers.). — Die gelben Lösungen in Benzin oder Alkalilauge färben sich am Licht violett, dann braun. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,45) oder mit Brom in Essigsäure Chlorbrommaleinsäureimid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit anfangs grüner, dann violetter Farbe.

1-Methyl-2.4.5-trichlor-3-brom-pyrrol $C_5H_3NCl_3Br = \begin{array}{l} ClC{-}{-}{-}{-}CBr \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Methyl-2.3.5-trichlor-pyrrol in Wasser (Mazzara, *G.* **34** I, 485). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Sublimiert bei 100° unter geringer Zersetzung. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Liefert mit rauchender Salpetersäure bei 0° Chlorbrommaleinsäuremethylimid. — Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

2.5-Dichlor-3.4-dibrom-pyrrol $C_4HNCl_2Br_2 = \begin{array}{l} BrC{-}{-}{-}CBr \\ ClC\cdot NH\cdot CCl \end{array}$. *B.* Aus 2.5-Dichlorpyrrol und Brom in Alkohol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (Mazzara, Borgo, *G.* **35** I, 479; vgl. M., *G.* **32** II, 317). — Schuppen (aus Petroläther). Färbt sich am Licht dunkelviolett; zersetzt sich bei 100—113° sowie bei der Destillation mit Wasserdampf (M.; M., B.). Die alkal. Lösung färbt sich am Licht rotbraun (M., B.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit grüner Farbe, die dann rotbraun und violett wird; auf Zusatz von wenig Wasser entsteht ein blaugrüner Niederschlag (M.).

1-Methyl-2.5-dichlor-3.4-dibrom-pyrrol $C_5H_3NCl_2Br_2 = \begin{array}{l} BrC{-}{-}{-}{-}CBr \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-3.4-dibrom-pyrrol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (Mazzara, Borgo, *G.* **35** I, 481). — Lichtbeständige Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Petroläther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) Dibrommaleinsäuremethylimid.

5-Chlor-2.3.4-tribrom-pyrrol $C_4HNClBr_3 = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ ClC \cdot NH \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid auf Pyrrol in absol. Äther bei 0° und nachfolgender Zugabe von 2 Mol Brom (MAZZARA, *G.* **32** II, 315). Aus 2-Chlor-pyrrol und Brom in Äther in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (M., BORGO, *G.* **35** II, 21). — Prismen (aus Petroläther). Schmilzt unter starker Zersetzung zwischen 90° und 100° (M., B.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen nach einiger Zeit in Violett übergeht (M.).

1-Methyl-5-chlor-2.3.4-tribrom-pyrrol $C_5H_3NClBr_3 = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ ClC \cdot N(CH_3) \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2.3.4-tribrom-pyrrol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (M., B., *G.* **35** II, 23). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Liefert bei der Oxydation Dibrommaleinsäuremethylimid.

2.3.4.5-Tetrabrom-pyrrol $C_4HNBr_4 = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ BrC \cdot NH \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrol und Brom in Alkohol unter Kühlung (KALLE & Co., D. R. P. 38423; *C.* **1887**, 423; *Frdl.* **1**, 223; vgl. PLANCHER, SONCINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 303; *G.* **32** II, 465). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 250° (P., S.). Bräunt sich bei 120° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bromabgabe; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (K. & Co.). — Liefert bei Behandlung mit Bromwasser Dibrommaleinsäureimid (P., S.). Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid in Alkohol 2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol (K. & Co.).

1-Methyl-2.3.4.5-tetrabrom-pyrrol $C_5H_3NBr_4 = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ BrC \cdot N(CH_3) \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrabrom-pyrrol und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (DE VARDA, *B.* **21**, 2871). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 154—155° zu einer blauen Flüssigkeit. Wird von rauchender Salpetersäure zu Dibrommaleinsäuremethylimid oxydiert.

1-Äthyl-2.3.4.5-tetrabrom-pyrrol $C_6H_5NBr_4 = \begin{matrix} BrC \text{---} CBr \\ BrC \cdot N(C_2H_5) \cdot CBr \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-pyrrol und Bromwasser (BELL, *B.* **10**, 1863; **11**, 1812; ZANETTI, *B.* **22**, 2515; *G.* **19**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (B.), 83° (Z.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B.). Wird von Salpetersäure (D: 1,49) zu Dibrommaleinsäureäthylimid oxydiert (Z.).

2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol, Jodol $C_4HNI_4 = \begin{matrix} IC \text{---} CI \\ IC \cdot NH \cdot CI \end{matrix}$. *B.* Aus Pyrrol-Kalium und Jod in Äther (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **15**, 2582; *G.* **13**, 18). Aus Pyrrol bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid in verd. Alkalilauge (C., SILBER, *B.* **18**, 1766; *G.* **16**, 43; D. R. P. 35130; *Frdl.* **1**, 222) oder von Jod in Alkohol in Gegenwart von Quecksilberoxyd, Zinkoxyd oder Bleioxyd (C., S., D. R. P. 35130) oder von Kaliumjodid-Kaliumjodat in verd. Alkohol nach Zugabe von verd. Schwefelsäure (C., S., D. R. P. 35130). Beim Kochen von 2.3.4.5-Tetrachlor-(oder tetrabrom)-pyrrol mit Kaliumjodid in Alkohol (KALLE & Co., D. R. P. 38423; *C.* **1887**, 423; *Frdl.* **1**, 223). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Ist etwas flüchtig (C., D.). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 140—150° unter Abgabe von Joddämpfen (C., D.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 503,3 kcal/Mol (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1101). 1 Tl. löst sich in 5000 Tln. Wasser oder 2 Tln. Äther; 5,8 Tle. lösen sich bei 15° in 100 Tln. 90%igem Alkohol (C., *G.* **16**, 543). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig (C., D.) und Chloroform (VULPIUS, *Ch. Z.* **9**, 1446), löslich in heißem Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther (C., S., *B.* **18**, 1766). Leicht löslich in alkoh. Kalilauge (C., D.). — Färbt sich am Licht dunkel (C., S., *B.* **18**, 1767). Die alkoh. Lösung scheidet bei Belichtung oder beim Kochen eine schwarze Substanz aus (C., *G.* **16**, 543). Gibt in alkoh. Lösung mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich sofort schwärzt, mit Quecksilberchlorid nur eine grüne Färbung (C., D.). Wird durch Zinkstaub und Kalilauge zu Pyrrol reduziert (C., S., *B.* **19**, 3027; *G.* **16**, 535). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure + Essigsäure in Äther 3.4.5 (oder 2.4.5)-Trijod-2 (oder 3)-nitro-pyrrol (COUSIN, *C.* **1901** I, 946). Wird beim Kochen mit Acetanhydrid unter Abscheidung von Jod zersetzt (C., D.). Liefert mit Eiweiß Niederschläge (KALLE & Co., D. R. P. 108904; *C.* **1900** I, 1179; *Frdl.* **5**, 714). — Schwärzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod, während die Säure sich erst gelb, dann grün färbt (C., D.). Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure unter Jodabscheidung mit intensiv grüner Farbe, die nach einiger Zeit schmutzig violett wird (C., S., *B.* **18**, 1767; *G.* **16**, 44; C., *G.* **16**, 545). Die alkoh. Lösung wird durch Salpetersäure intensiv rot (VULPIUS, *Ch. Z.* **9**, 1446; C., *G.* **16**, 545). — Übt ähnliche physiologische Wirkungen aus wie Jodoform, ist aber geruchlos und weniger giftig (C., *G.* **16**, 543). — $C_4HNI_4 + 4Cl$. *B.* In geringer Ausbeute beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Tetrajod-

pyrrol in Eisessig oder Chloroform (WERNER, *Soc.* **89**, 1628, 1634). Gelbes Pulver. Verliert beim Aufbewahren an der Luft Chlor.

Verbindung mit Cineol $C_4HNI_4 + C_{10}H_{18}O$. *B.* Beim Erwärmen von Cineol mit Jodol auf dem Wasserbad (HIRSCHSOHN, *J.* **1893**, 2242; BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 178). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: ca. 112° (Zers.) (B., W.). — Wird durch Erwärmen mit Natronlauge gespalten (H.; B., W.).

3-Nitroso-pyrrol $C_4H_4ON_2$ = HC——C·NO / HC·NH·CH. Vgl. hierzu 3-Oximino-pyrrolenin HC——C:N·OH / HC·N:CH, Syst. No. 3181.

3-Nitro-pyrrol bezw. **3-Isonitro-pyrrolenin** $C_4H_4O_2N_2$ = HC——C·NO_2 / HC·NH·CH bezw. HC——C:NO_2H / HC·N:CH. Zur Konstitution vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** I [1911], 311; HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2544. — *B.* Entsteht als Natriumsalz bei der Einw. von Äthylnitrat auf Pyrrol in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] **11** II, 18; A., A., *R. A. L.* [5] **12** I, 345). — Natriumsalz. Gelbbraunes, krystallines, im Vakuum beständiges Pulver, das in trocknem Zustand an der Luft nach einigen Minuten verbrennt; die wäßr. Lösung ist orange (A., A., C., *R. A. L.* [5] **11** II, 18). — Silbersalz. Explodiert beim Erhitzen (A., A., C., *R. A. L.* [5] **11** II, 18).

3.4.5(oder 2.4.5)-Trijod-2(oder 3)-nitro-pyrrol $C_4HO_2N_2I_3 = O_2N\cdot C_4HI_3N$. *B.* Neben einer nicht näher untersuchten Verbindung bei Einw. von rauchender Salpetersäure + Essigsäure auf Jodol in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (COUSIN, *C.* **1901** I, 946). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185—187°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzin. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure + Essigsäure x.x-Dijod-x.x-dinitro-pyrrol. — $KC_4O_2N_2I_3$. Orangerot. Explodiert beim Erhitzen.

2.3(oder 2.4)-Dinitro-pyrrol $C_4H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_4H_2NH$ [1]. *B.* s. bei 2.5-Dinitropyrrol. — Nicht völlig rein erhalten. Nadeln (aus Wasser). F: 173° (Zers.); löslich in Äther, Alkohol und heißem Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1081; *G.* **16**, 351).

2.5-Dinitro-pyrrol $C_4H_3O_4N_3$ = HC——CH / O_2N·C·NH·C·NO_2 [2]. *B.* Neben anderen Produkten aus 2-Acetyl-pyrrol bei Einw. von rauchender Salpetersäure bei —18° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **18**, 1457, 1461; *G.* **15**, 317, 322). Aus 5-Nitro-2-acetyl-pyrrol und rauchender Salpetersäure (C., S., *B.* **18**, 1463; *G.* **15**, 326). Neben 2.3(oder 2.4)-Dinitro-pyrrol aus Pyrrolcarbonsäure-(2) und rauchender Salpetersäure bei —18° bis —20° (C., S., *B.* **19**, 1081; *G.* **16**, 350). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). Rhombisch (C., S., *B.* **18**, 1463; *G.* **15**, 325; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 521). F: 152°; löslich in heißem Wasser, in Äther, Alkohol, Essigsäure, heißem Benzol und Toluol; löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Alkalilauge und Alkalicarbonaten (C., S., *B.* **18**, 1462; *G.* **15**, 324). — $Ba(C_4H_2O_4N_3)_2$. Gelbe Nadeln. Verpufft und verkohlt beim Erhitzen (C., S., *B.* **18**, 1462; *G.* **15**, 324).

3.4-Dibrom-2.5-dinitro-pyrrol $C_4HO_4N_3Br_2$ = BrC——CBr / O_2N·C·NH·C·NO_2. *B.* Aus 3.4-Dibrom-5-nitro-2-acetyl-pyrrol durch Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) + konz. Schwefelsäure bei —18° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 2597; *G.* **17**, 264). Beim Auflösen von 3.4-Dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) in rauchender Salpetersäure (C., S., *B.* **20**, 2600; *G.* **17**, 267). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 169° (Zers.). Beginnt bei 100° zu sublimieren. Leicht löslich in heißem Wasser, in Äther, Alkohol, Essigester und heißem Benzol. Löst sich in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. — Zersetzt sich beim Schmelzen in Dibrommaleinsäureimid und Stickoxyd. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Zusatz von Wasser in Dibrommaleinsäure, Stickoxyd und Ammoniak. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. — Kaliumsalz. Schwer löslich in heißem Wasser.

[1]) Für dieses Dinitropyrrol wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RINKES, *R.* **53**, 1167 2.5-Stellung der Nitrogruppen wahrscheinlich gemacht.

[2]) Dieses Dinitropyrrol ist nach RINKES, *R.* **53**, 1167 als 2.4-Dinitro-pyrrol anzusehen.

x.x-Dijod-x.x-dinitro-pyrrol $C_4HO_4N_3I_2 = (O_2N)_2C_4I_2NH$. *B.* Aus 3.4.5 (oder 2.4.5)-Trijod-2(oder 3)-nitro-pyrrol beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure + Essigsäure (COUSIN, *C.* **1901** I, 946). — Goldgelbe Plättchen. F: 190—192° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, in Äther, Benzin und Chloroform. — Kaliumsalz. Braune Nadeln oder orangerote Prismen (aus Wasser).

2. ***Stammkern*** C_4H_5N = HC:CH·C·CH$_3$ / \N/ . Über eine Verbindung C_4H_5N (Methylpyriculin), der vielleicht obige Konstitution zukommt, s. bei 2.4-Dimethyl-oxazol (Syst. No. 4192).

2. Stammkerne C_5H_7N.

1. ***Pyridin-dihydrid-(1.2), 1.2-Dihydro-pyridin*** C_5H_7N = HC:CH·CH / H_2C·NH·CH.

1-Methyl-1.2-dihydro-pyridin C_6H_9N = HC═CH—CH / H_2C·N(CH_3)·CH. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von N-Methyl-pyridiniumjodid mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* **14**, 1498; **17**, 1908; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568). — Stechend riechendes, die Schleimhäute angreifendes Öl. Kp: 129°; sehr schwer löslich in Wasser (H.). Nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf unter Bildung einer tiefbraunen, zähen Flüssigkeit (H.). Reagiert mit Brom, Jod oder Schwefel unter Bildung amorpher Substanzen; verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff und Mercaptanen (H.). Gibt mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine braune Gallerte, die sich in viel Wasser löst; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° bilden sich Methylamin und andere Produkte (H.).

1-Äthyl-1.2-dihydro-pyridin $C_7H_{11}N$ = HC═CH—CH / H_2C·N(C_2H_5)·CH. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von N-Äthyl-pyridiniumjodid mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* **14**, 1500; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568). — Öl. Kp: 148°. Gleicht ganz dem 1-Methyl-1.2-dihydro-pyridin.

1-Isoamyl-1.2-dihydro-pyridin $C_{10}H_{17}N$ = HC═CH—CH / H_2C·N(C_5H_{11})·CH. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von N-Isoamyl-pyridiniumjodid mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* **14**, 1500; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568). — Stechend riechendes Öl. Kp: 201—203° (H.). — Nimmt leicht Sauerstoff auf unter Bildung eines braunen Harzes (H.). Löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure unverändert; beim Erhitzen der Lösung im Rohr auf 180° bildet sich Isoamylamin (H.). — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag (H.).

2. ***2-Methyl-pyrrol, α-Methyl-pyrrol*** C_5H_7N = HC——CH / HC·NH·C·CH$_3$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 2604; *G.* **17**, 272; DENNSTEDT, LEHNE, *B.* **22**, 1919; ZANETTI, *G.* **22** II, 274; TESTONI, MASCARELLI, *G.* **33** II, 267. — *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Knochen (WEIDEL, CIA., *B.* **13**, 77; CIA., *M.* **1**, 629; *B.* **14**, 1054; *G.* **11**, 227; CIA., S., *B.* **19**, 1408; *G.* **16**, 352; D., ZIMMERMANN, *B.* **19**, 2199; D., L., *B.* **22**, 1920). Aus dem Ammoniak-Additionsprodukt des Lävulinaldehyds, erhalten aus Lävulinaldehyd und Ammoniak in Äther, durch trockne Destillation oder Kochen mit verd. Essigsäure (HARRIES, *B.* **31**, 44). Beim Erhitzen von 2-Methyl-pyrrolidin-hydrochlorid mit Zinkpulver im Wasserstoffstrom (T., M., *G.* **33** II, 269). Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von Pyrrol und Methanol über erhitzten Zinkstaub, neben anderen Produkten (D., *B.* **23**, 2568; **24**, 2559). Bei der Destillation von N-Methyl-pyrrol durch ein schwach glühendes Rohr (PICTET, *B.* **37**, 2793). Aus 2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3246) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd (CIA., *B.* **14**, 1057; *G.* **11**, 231; vgl. BENARY, *B.* **44** [1911], 493). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 147—148° (CIA., *B.* **14**, 1057); Kp_{717}: 144,5—145,5° (PI., *B.* **37**, 2793). D_4^{10}: 0,9446 (PI.). n_D^{15}: 1,5035 (PI.). — Beim Leiten der Dämpfe von 2-Methyl-pyrrol durch ein schwach glühendes Rohr entsteht Pyridin (PI., *B.* **38**, 1947). Die Kaliumverbindung des 2-Methyl-pyrrols gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd an der Luft Pyrrol-carbonsäure-(2) (CIA., *B.* **14**, 1054; vgl. *M.* **1**, 628). 2-Methyl-pyrrol gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer und essigsaurer Lösung oder mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Essigsäure, Kohlensäure und Ammoniak (CIA., *M.* **1**, 624). Das beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entstehende Salz (salzsaures Bis-[2-methyl-pyrrol]) gibt beim Aufbewahren mit verd. Schwefelsäure 2.4(?)-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (D., *B.* **21**,

3439; vgl. PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] 15 II, 452 Anm.). Die Einw. von konz. Salzsäure bei 120—140° liefert etwas Pyridin (D., ZI., *B.* 19, 2199; vgl. PI., *B.* 37, 2794). Liefert beim Kochen mit Zinkoxyd und 90%iger Essigsäure 2.4(?)-Dimethyl-indol (PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] 15 II, 449). Beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda in Alkohol erhält man Lävulinaldehyd-dioxim (ZA., *G.* 22 II, 272). Einw. von Chloroform auf die Kaliumverbindung des 2-Methyl-pyrrols: CIA., D., *B.* 14, 1162. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol und andere Produkte (CIA., S., *B.* 19, 1409; 20, 2604; D., L., *B.* 22, 1919). Die Kaliumverbindung gibt beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 180—200° 2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (CIA., *B.* 14, 1056). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig im Rohr auf 200° entsteht 5-Methyl-2-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (D., ZI., *B.* 19, 2203). — Färbt einen mit verd. Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot (HA.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 75—76° (Zers.) (PICTET, *B.* 40, 1168).

3. ***3-Methyl-pyrrol, β-Methyl-pyrrol*** $C_5H_7N = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ZANETTI, *G.* 22 II, 276. — *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 77; CIA., *M.* 1, 629; *B.* 14, 1054; *G.* 11, 230; CIA., SILBER, *B.* 19, 1408; *G.* 16, 352; DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2199; D., LEHNE, *B.* 22, 1920). In geringer Menge beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von Pyrrol und Methanol über erhitzten Zinkstaub (D., *B.* 23, 2568; 24, 2559). Aus 4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2 oder 3) (Syst. No. 3246) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Destillation des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd (CIA., *B.* 14, 1057). — Flüssigkeit. Kp_{743}: 142—143° (CIA., *B.* 14, 1057). — Die Kaliumverbindung des 3-Methyl-pyrrols gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd Pyrrol-carbonsäure-(3) (CIA., *B.* 14, 1054; vgl. *M.* 1, 628). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 3-Methyl-pyrrol bildet sich ein Salz (salzsaures Bis-[3-methyl-pyrrol]), das beim Aufbewahren mit verd. Schwefelsäure in 3.5- oder 3.6(?)-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) übergeht (D., *B.* 21, 3439; vgl. D., L., *B.* 22, 1920; D., *B.* 24, 2562). Einw. von konz. Salzsäure: D., ZI., *B.* 19, 2199; vgl. PICTET, *B.* 37, 2794. Einw. von Chloroform auf die Kaliumverbindung des 3-Methyl-pyrrols: CIA., D., *B.* 14, 1162. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein nicht näher beschriebenes N-Acetylderivat und ein nicht rein isoliertes C-Acetylderivat, das beim Kochen mit Benzaldehyd und sehr verd. Kalilauge 3-Methyl-2(oder 5)-cinnamoyl-pyrrol (Syst. No. 3186) gibt (CIA., S., *B.* 19, 1409; D., L., *B.* 22, 1919; D., *B.* 24, 2560). Die Kaliumverbindung gibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 180—200° 4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2 oder 3) (CIA., *B.* 14, 1056). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig im Rohr auf 200° erhält man 3(oder 4)-Methyl-2-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (D., ZI., *B.* 19, 2201).

3. Stammkerne C_6H_9N.

1. ***2-Äthyl-pyrrol, α-Äthyl-pyrrol*** $C_6H_9N = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HESS, WISSING, *B.* 47 [1914], 1424; H., W., SUCHIER, *B.* 48 [1915], 1883; DE JONG, *R.* 48 [1929], 1029. — *B.* Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von Pyrrol und Alkohol über Zinkstaub bei 270—280° (DENNSTEDT, *B.* 23, 2563). Neben anderen Produkten beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit überschüssigem Äthyljodid (CIAMICIAN, ZANETTI, *G.* 19, 90; ZA., *G.* 19, 290; 21 I, 248; *B.* 22, 2517). Beim Versetzen eines Gemisches von Pyrrol und Paraldehyd mit Zinkchlorid und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts (D., ZIMMERMANN, *B.* 19, 2190). — Öl. Kp: 163—165°; färbt sich an der Luft und am Licht braun bis schwarz (D., ZI.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—140° ein Pyridinderivat (D., ZI.). Gibt bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure und Destillation des entstandenen Produktes mit Natriumhydroxyd ein nicht näher beschriebenes Diäthylindol (D., D.R.P. 125489; *C.* 1901 II, 1135; *Frdl.* 6, 588). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 1-Acetyl-2-äthyl-pyrrol und 2-Äthyl-5-acetyl-pyrrol (D., ZI.).

1.2-Diäthyl-pyrrol $C_8H_{13}N = \begin{matrix} HC\text{————}CH \\ \| \quad\quad\quad \| \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Pyrrol-Kalium mit überschüssigem Äthyljodid (CIAMICIAN, ZANETTI, *G.* 19, 90; Z., *G.* 19, 294). — Flüssigkeit. Kp: 165—175° (Z.).

1-Acetyl-2-äthyl-pyrrol $C_8H_{11}ON = \begin{matrix} HC\text{————}CH \\ \| \quad\quad\quad \| \\ HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-Äthyl-pyrrol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2193). — Öl. Kp: 220—230°. Färbt sich am Licht und an der Luft braun und verharzt.

2. ***2.3-Dimethyl-pyrrol, α.β-Dimethyl-pyrrol*** C_6H_9N = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 78; DENNSTEDT, *B.* **22**, 1920, 1924). Beim Leiten eines Gemisches der Dämpfe von Pyrrol und Methanol über erhitzten Zinkstaub, neben anderen Produkten (D., *B.* **24**, 2561). — Flüssigkeit. Kp: 165° (W., C.). — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung salzsaures Bis-[2.3-dimethyl-pyrrol] (s. u.) (D., *B.* **22**, 1922). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat bilden sich 1-Acetyl-2.3-dimethyl-pyrrol und 2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3181) (WEI., CIA., *B.* **13**, 78; D., *B.* **22**, 1925).

Dimolekulares 2.3-Dimethyl-pyrrol, Bis-[2.3-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{18}N_2$ = $(C_6H_9N)_2$ [1]). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf 2.3-Dimethyl-pyrrol in Äther (DENNSTEDT, *B.* **22**, 1922). — Gibt beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure 2.3.4.5(oder 2.3.6.7)-Tetramethyl-indol.

1-Acetyl-2.3-dimethyl-pyrrol $C_8H_{11}ON$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben 2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 78; DENNSTEDT, *B.* **22**, 1925). — Einheitlichkeit fraglich (D.). Erstarrt nicht bei —20° (W., C.). Sehr schwer löslich in Wasser (W., C.). Mit Wasserdampf flüchtig (D.). — Wird beim Kochen mit Kalilauge verseift (W., C.).

3. ***2.4-Dimethyl-pyrrol, α.β'-Dimethyl-pyrrol*** C_6H_9N = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & — & CH \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge im Gemisch mit 2.5-Dimethyl-pyrazin bei der Reduktion eines Gemisches von Aceton und Isonitrosoaceton mit Zinkstaub in Eisessig und nachfolgendem Aufbewahren des Reaktionsgemisches mit konz. Schwefelsäure (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3007). Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3246) oder aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3276) bei der Destillation oder beim Erwärmen der Säuren oder ihrer Ester mit konz. Schwefelsäure (K., *A.* **236**, 326). — Öl. Kp_{743}: 165° (korr.) (K., RABE, *B.* **34**, 3494 Anm.). Fluoresciert hellblau; riecht chloroformartig, beißend; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser; äußerst flüchtig mit Wasserdampf; die wäßr. Lösung wird beim Erwärmen mit Ferrichlorid kirschrot (K.). — Färbt sich an der Luft rot und geht in eine rote amorphe Masse über (K.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citraconsäureimid (Syst. No. 3202) (PLANCHER, CATTADORI, *R. A. L.* [5] **12 I**, 13). Mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei —15° entsteht das Monoxim des Citraconimids $\begin{matrix} CH_3\cdot C & — & CO \\ HC\cdot C(:N\cdot OH) & & \end{matrix}\!\!>NH$ (Syst. No. 3202) (PILOTY, QUITMANN, *B.* **42**, 4700). Bei der Einw. von Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung entsteht das Natriumsalz des 3-Oximino-2.4-dimethyl-pyrrolenins (Syst. No. 3181) (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] **11 II**, 17; ANGELICO, CAL., *G.* **34 I**, 43). Beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol erhält man α-Methyl-lävulinaldehyd-dioxim (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1788; *G.* **21 I**, 240). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Essigsäure oder mit Zinkoxyd in Essigsäure 2.4.6.9- oder 2.5.7.9- oder 3.4.6.8- oder 3.5.7.8-Tetramethyl-indolenin (Syst. No. 3073) (PL., *B.* **35**, 2606; *R. A. L.* [5] **11 II**, 211; PL., CIUSA, *R. A. L.* **15 II**, 454; PL., TORNANI, *G.* **35 I**, 466). Einw. von Bromoform bei Gegenwart von Natriumäthylat: BOCCHI, *G.* **30 I**, 94. 2.4-Dimethyl-pyrrol gibt beim Kochen mit Acetonylaceton und Zinkoxyd in Essigsäure 2.4.7.9- oder 3.4.7.8-Tetramethyl-indolenin (Syst. No. 3073) (PL., *R. A. L.* [5] **11 II**, 213; PL., CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 454; PL., TO., *G.* **35 I**, 468). Reagiert mit Aldehyden unter Bildung roter Farbstoffe (FEIST, *B.* **35**, 1655). Die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Dimethyl-pyrrol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat liefert 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-pyrrolenin (PL., SONCINI, *R. A. L.* [5] **10 I**, 303; *G.* **32 II**, 457). Über die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Dimethyl-pyrrol in äther. Lösung vgl. MARCHLEWSKI, *H.* **61**, 277.

3-Nitroso-2.4-dimethyl-pyrrol $C_6H_8ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & — & C\cdot NO \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2.4-dimethyl-pyrrolenin $\begin{matrix} CH_3\cdot C & — & C:N\cdot OH \\ HC\cdot N: & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$, Syst. No 3181.

4. ***2.5-Dimethyl-pyrrol, α.α'-Dimethyl-pyrrol*** C_6H_9N = $\begin{matrix} HC & — & CH \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Frage des *Vorkommens* im Knochenöl vgl. DENNSTEDT, *B.* **22**, 1920, 1924. — *B.* Beim

[1]) Vgl. darüber nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2590; P., THANNHAUSER, *A.* **390**, 200.

Erhitzen von Acetonylaceton mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (PAAL, *B.* **18**, 2254). Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) durch Erhitzen auf 210—213° oder beim Kochen mit Salzsäure (KNORR, *B.* **18**, 1565; vgl. auch FEIST, *B.* **35**, 1539). Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Salzsäure (K.). — Stark beißend riechendes Öl. Kp_{740}: 165° (K.); Kp_{756}: 166,5° (korr.) (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 272); Kp: 169° (K., RABE, *B.* **34**, 3492; D. R. P. 116335; *C.* **1901** I, 71; *Frdl.* **6**, 1214). D_4^{20}: 0,9353; n_α^{20}: 1,5005; n_D^{20}: 1,5036; n_γ^{20}: 1,5247 (N., CA.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Alkalien; leicht flüchtig mit Wasserdampf (K.). Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen unlöslichen Niederschlag (K.). — Färbt sich an der Luft rot unter Bildung eines roten Harzes (K.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei 30—40° entsteht 2.5-Dimethyl-pyrrolin (S. 138) (K., R.). Bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure (D: 1,06) erhält man 2.4.7.8-Tetramethyl-x.x-dihydro-indolenin (Syst. No. 3065) (ZANETTI, CIMATTI, *B.* **30**, 1588; vgl. PLANCHER, *B.* **35**, 2606; PL., CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 453). Liefert mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung das 3.4-Dioxim des Hexantetrons-(2.3.4.5) (Bd. I, S. 811) (PILOTY, QUITMANN, *B.* **42**, 4701). Bei der Einw. von Isoamylnitrit und Natriumäthylat-Lösung entsteht das Natriumsalz des 3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenins (Syst. No. 3181) (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] **11** II, 17; ANGELICO, CAL., *G.* **34** I, 44). Beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol bildet sich Acetonylaceton-dioxim (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 3177; *G.* **20**, 547). Liefert bei Behandlung mit Chloroform und Natriumäthylat in alkoh. Lösung 3-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin (BOCCHI, *G.* **30** I, 89; PL., PONTI, *R. A. L.* [5] **18** II, 473); reagiert analog mit Bromoform und Natriumäthylat (B.). Beim Erwärmen von 2.5-Dimethyl-pyrrol mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge entstehen nach PLANCHER, PONTI (*R. A. L.* [5] **18** II, 471) 2.5-Dimethyl-3-formyl-pyrrol, 3-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin und eine Verbindung $C_7H_9NCl_2$ [2.5-Dimethyl-2-dichlormethyl-pyrrolenin oder 2.5-Dimethyl-3-dichlormethyl-pyrrol(?)], deren Pikrat bei 144° schmilzt, während PILOTY, KRANNICH, WILL (*B.* **47** [1914], 2536, 2539) bei dieser Reaktion außer 2.5-Dimethyl-3-formyl-pyrrol eine Verbindung $C_{14}H_{20}N_2Cl_2$ (F: 177°) sowie ein in Äther unlösliches, stark aromatisch riechendes Öl erhielten. 2.5-Dimethyl-pyrrol wird durch 4-Nitro-phenylhydrazin aufgespalten unter Bildung von Acetonylaceton-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 485; vgl. *R. A. L.* [5] **16** II, 793). — Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot; Eisenchlorid und salpetrige Säure geben eine braunrote Färbung (K.).

1.2.5-Trimethyl-pyrrol $C_7H_{11}N = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) auf 258—260° (KNORR, *A.* **236**, 304). — Öl. Kp_{746}: 173° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser; ist mit Wasserdampf flüchtig unter Verbreitung von Fichtenharzgeruch; gibt beim Kochen mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine tief kirschrote Färbung (K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 1.2.5-Trimethyl-pyrrolin (S. 138) (K., RABE, *B.* **34**, 3495; D. R. P. 116335; *C.* **1901** I, 71; *Frdl.* **6**, 1214).

1-α-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{16}H_{25}N = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \!<\! \begin{matrix} CH_2 — CH \\ C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-α-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) auf 210° (BÜLOW, *B.* **38**, 192). — Gelbliches, dickes, nach Cedernöl riechendes Öl. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zeigt violettrote Fichtenspanreaktion. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung intensiv orangegelb.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{13}N = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillation von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (KNORR, *A.* **236**, 305). — Krystalle. F: 51—52°. Kp_{754}: 252° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Zeigt intensive Fichtenspanreaktion. Gibt, auch in Spuren, mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung, die beim Erhitzen in Braunrot umschlägt.

1-m-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{13}H_{15}N = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-m-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) auf 200—225° (BÜLOW, LIST, *B.* **35**, 688). — Krystalle (aus Äther). F: 53°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf destillierbar. Die Dämpfe reizen zum Niesen.

1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{13}H_{15}N = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (KNORR, *B.* **18**, 309). —

Krystalle (aus Äther). F: 45—46°. Kp_{774}: 255°. Färbt sich an der Luft bald rot. Besitzt einen beißenden, an Fichtenharz erinnernden Geruch. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser; unlöslich in Säuren. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

1-α-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{16}H_{15}N = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1-α-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) auf ca. 250° (KNORR, *A.* **236**, 308). — Krystalle. F: 123°. Kp_{757}: 310—315° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

1-β-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{16}H_{15}N = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1-β-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) über 260° (KNORR, *A.* **236**, 306). — Krystalle. F: 71°. Kp_{756}: 341° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-[β-Oxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol $C_8H_{13}ON = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Oxy-äthylamin und Acetonylaceton (KNORR, RABE, D. R. P. 116335; *Frdl.* **6**, 1215; *C.* **1901 I**, 71). Durch Verseifung von 1-[β-Oxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und trockne Destillation der entstandenen 1-[β-Oxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (K., R.). — Krystalle. F: ca. 46°. Kp_{742}: 249°.

1-[β-Äthoxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{10}H_{17}ON = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-diäthyläther und Acetonylaceton (KNORR, MEYER, *B.* **38**, 3132). — Öl. Kp_{751}: 225—226° (korr.).

1-[2-Oxy-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{13}ON = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von o-Amino-phenol mit Acetonylaceton in wenig absol. Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 558). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 95°. Färbt sich allmählich rot. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure und heißem Ligroin, schwer in Wasser; löslich in Ätzalkalien und konz. Mineralsäuren. — $NaC_{12}H_{12}ON$. Krystalle. — Pikrat. Rotbraune Blättchen.

1-Carboxymethyl-2.5-dimethyl-pyrrol, [2.5-Dimethyl-pyrryl-(1)]-essigsäure $C_8H_{11}O_2N = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Glycinäthylester auf Acetonylaceton und Verseifung des entstandenen öligen Esters mit heißer 6%iger Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **34**, 438). — Nadeln (aus Ligroin). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Wasser.

1-[3-Carboxy-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol, 3-[2.5-Dimethyl-pyrryl-(1)]-benzoesäure $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Acetonylaceton in wenig absol. Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 559). — Krystalle. F: 134—135°. Ist etwas lichtempfindlich. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

1-[2.2'-Dicarboxy-diphenylyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol, 4-[2.5-Dimethyl-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{20}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-diphensäure mit Acetonylaceton in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol im Wasserstoffstrom (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3005). — Weißer Niederschlag, der an der Luft langsam rot wird. Zersetzt sich bei 100—115°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Wasser.

[Formel: $\begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_4(CO_2H)$; HO_2C, CO_2H]

1.1'-Äthylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{14}H_{20}N_2 = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\\HC:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!\!<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\C(CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Aus Äthylendiamin und Acetonylaceton in absol. Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3157). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 125° bis 126°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

1.1'-Trimethylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{15}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylendiamin mit Acetonylaceton in Alkohol im Rohr auf 120° (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3157). — Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in Eisessig und konz. Mineralsäure unter Rotfärbung und Zersetzung.

1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{13}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3276) auf 203° (KNORR, *A.* **236**, 312). — Krystalle. F: 73°. Kp_{751}: 322° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren. Mit Wasserdampf flüchtig.

$\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$

1.1'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{24}H_{24}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$. *B.* Beim Aufbewahren von Benzidin und Acetonylaceton in Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3158). — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). Bräunt sich bei 130° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ist lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösungen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Gibt die Fichtenspanreaktion.

4.4'-Bis-[2.5-dimethyl-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{26}H_{24}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diamino-diphensäure-dihydrochlorid mit Acetonylaceton in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3007). — Blättchen. F: 284—285° (Zers.).

$\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N\!<\!\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol bezw. 2.5-Dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd C_6H_9ON = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot OH$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N:O$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) auf 140° (KNORR, *A.* **236**, 302). — Dickflüssiges, nicht destillierbares Öl; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser; leicht löslich in Natronlauge, schwer in Säuren (K.). Wird durch Kochen mit Säuren in ein rotes Produkt verwandelt; gibt die Fichtenspanreaktion; reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte (K.). — Liefert mit Natriumäthylat und Amylnitrit in Alkohol und Äther unter Kühlung 3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd (Syst. No. 3181) (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 273).

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_6H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH_2$. *B.* Durch trockne Destillation von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (BÜLOW, *B.* **35**, 4316). — Krystalle (aus verd. Alkohol) von stechendem Geruch. F: 52—53°. Kp: 198—204°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Zeigt die Fichtenspanreaktion und gibt mit Phenanthrenchinon in Eisessig und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Phenylhydrazin und Acetonylaceton in essigsaurer Lösung (KNORR, *B.* **22**, 170). Aus Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon durch Kochen mit Oxalsäure in alkoh. Lösung (SMITH, MCCOY, *B.* **35**, 2169; vgl. S., GOODELL, *A.* **289**, 311 Anm. 4). Beim Erhitzen von 1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) über 220° (K., *B.* **18**, 1568; *A.* **236**, 295). — Strahlige Krystallmasse. F: 90—92°; Kp: ca. 270° (K., *B.* **22**, 170). Unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren; flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe besitzen einen beißenden Geruch und färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot; färbt sich an der Luft rot (K., *B.* **18**, 1568).

1-Methylanilino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{13}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen von α-Methyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Acetonylaceton in Essigsäure (KOHLRAUSCH, *A.* **253**, 23). Beim Erhitzen von 1-Methylanilino-2.5-dimethyl-pyrrol-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird diese Verbindung von BLAISE, *C. r.* **158**, 1687 als ein Polymerisationsprodukt aufgefasst. Das wahre 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol schmilzt nach BLAISE bei 44—45°.

dicarbonsäure-(3.4) über 231° (KNORR, *A.* **236**, 310). — Krystallmasse. F: 41°; Kp_{753}: ca. 310° (korr.); schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; flüchtig mit Wasserdampf, dem es einen an Fichtenharz erinnernden Geruch erteilt (KN.).

1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{13}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) in einer Glycerin-Suspension (BÜLOW, *B.* **35**, 4319). — Bräunliches Pulver. F: 177—179°. Ist bei 30 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in organischen Lösungsmitteln und in warmer verdünnter Natronlauge.

1 - Phenacetamino - 2.5 - dimethyl - pyrrol $C_{14}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch ca. 5-tägiges Kochen von 1-Phenacetamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit 10%iger Kalilauge und nachfolgendes Destillieren unter 26 mm Druck (BÜLOW, *B.* **35**, 4321). — Bräunliche Nadeln (aus Äther und Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

Oxalyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol], N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-pyrryl-(1)]-oxamid $C_{14}H_{18}O_2N_4$ = $\left[\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO-\right]_2$. *B.* Beim Behandeln von Oxalsäure-dihydrazid mit Acetonylaceton in Eisessig, zuletzt bei Siedehitze (BÜLOW, *B.* **38**, 3917). Durch Verseifen von Oxalyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester] und Erhitzen der (nicht näher beschriebenen) freien Säure über den Schmelzpunkt (B.). — Blättchen. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Essigester, schwer in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser und Ligroin; leicht löslich in verd. Kalilauge. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurrot. Mit Phenanthrenchinon in Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht eine bordeauxrote Färbung.

3-Nitroso-2.5-dimethyl-pyrrol $C_6H_8ON_2$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot NO \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HC\text{——}C:N\cdot OH \\ CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$, Syst. No. 3181.

1-Oxy-3-nitroso-2.5-dimethyl-pyrrol $C_6H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{————}C\cdot NO \\ CH_3\cdot C\cdot N(OH)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd $\begin{matrix} HC\text{————}C:N\cdot OH \\ CH_3\cdot C\cdot N(:O):C\cdot CH_3 \end{matrix}$, Syst. No. 3181.

4. Stammkerne $C_7H_{11}N$.

1. ***2-Isopropyl-pyrrol, α-Isopropyl-pyrrol*** $C_7H_{11}N$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1 Tl. Pyrrol mit 1 Tl. Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 851) oder bei der trocknen Destillation von Acetonpyrrol $C_{28}H_{36}N_4$ (Syst. No. 4028) (D., Z., *B.* **20**, 2456; vgl. D., *B.* **23**, 1371; TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48** [1916], 105, 127; *C.* **1922** III, 1295, 1296; SABALITSCHKA, HAASE, *Ar.* **266** [1928], 486, 492). — Farbloses Öl von schwach beißendem Geruch, das sich an der Luft bald bräunt; Kp: 173—175°; mit Wasserdampf flüchtig (D., Z., *B.* **20**, 851, 2456). — Beim Schmelzen der Kaliumverbindung mit Kaliumhydroxyd entsteht Pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3246) (D., Z., *B.* **20**, 855). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Isopropylpyrrols bildet sich dimolekulares(?) Isopropylpyrrol (D., Z., *B.* **20**, 856; **21**, 1480). Beim Behandeln mit sehr verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf erfolgt Spaltung in Ammoniak und 2.4- oder 2.7-Diisopropyl-indol (Syst. No. 3073) (D., *B.* **21**, 3432). Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weißer Niederschlag (D., Z., *B.* **20**, 851). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 1-Acetyl-2-isopropyl-pyrrol (zwischen 222° und 232° siedendes Öl) und 5-Isopropyl-2-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3181) (D., Z., *B.* **20**, 852). Zeigt die Fichtenspanreaktion (D., Z., *B.* **20**, 851). — Kaliumverbindung. Krystalle (D., Z., *B.* **20**, 851).

Dimolekulares(?) Isopropylpyrrol $C_{14}H_{22}N_2$ = $(C_7H_{11}N)_2$(?). *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 2-Isopropyl-pyrrol und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Alkalien (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 856; **21**, 1480; D., *B.* **21**, 3429). — Öl. Kp: 285—290°; nicht unzersetzt flüchtig (D., Z., *B.* **21**, 1481).

Geht an der Luft allmählich wieder in 2-Isopropyl-pyrrol über (D., Z., *B.* **21**, 1481). Bei Behandlung mit verd. Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation entsteht unter Ammoniakabspaltung 2.4- oder 2.7-Diisopropyl-indol (D., *B.* **21**, 3430). — $C_{14}H_{22}N_2$ + HCl. Blätter; ziemlich schwer löslich in Wasser (D., Z., *B.* **20**, 856; **21**, 1480). — Pikrat $C_{14}H_{22}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (D., Z., *B.* **21**, 1480).

2. ***2.3.5-Trimethyl-pyrrol, α.β.α′-Trimethyl-pyrrol*** $C_7H_{11}N$ =
HC——C·CH₃ / CH₃·C·NH·C·CH₃ (vgl. auch No. 3). *B.* Bei 50-stdg. Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3246) mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—125° (KORSCHUN, *B.* **38**, 1129; *R. A. L.* [5] **14** I, 396). — Öl. Kp_{14-15}: 75—76°; Kp_{768}: 180°.

3. ***Derivat des 2.2.5-Trimethyl-pyrrolenins oder des 2.3.5-Trimethyl-pyrrols*** $C_7H_{11}N$ = HC═CH / CH₃·C:N·C(CH₃)₂ oder HC——C·CH₃ / CH₃·C·NH·C·CH₃ (vgl. auch No. 2).

2.5-Dimethyl-2-dichlormethyl-pyrrolenin oder **2.5-Dimethyl-3-dichlormethyl-pyrrol** $C_7H_9NCl_2$ = HC═CH / CH₃·C:N·C(CH₃)·CHCl₂ oder HC——C·CHCl₂ / CH₃·C·NH·C·CH₃. S. im Artikel 2.5-Dimethyl-pyrrol, s. S. 173.

4. ***Nortropen-(2), Nortropidin*** $C_7H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. (H₂C—CH—CH / NH CH / H₂C—CH—CH₂) *B.* Beim Behandeln von N-Chlor-nortropidin mit Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Wasser, Natriumamalgam oder Disulfit-Lösung (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1640; vgl. v. BRAUN, RÄTH, *B.* **53** [1920], 606). — Öl. Kp: 160° (korr.) (W., I.). Mit Wasser bei jeder Temperatur mischbar (W., I.). Bildet ein schwer lösliches Pikrat, ein ziemlich schwer lösliches, krystallisiertes Chloroplatinat und ein krystallisiertes N-Nitroso-Derivat (W., I.).

Tropen-(2), Tropidin $C_8H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. (H₂C—CH——CH / N·CH₃ CH / H₂C—CH——CH₂) Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1540. — *B.* Bei der trocknen Destillation von Tropidin-chlormethylat im Vakuum (WI., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 361). Aus Tropin (Syst. No. 3108) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 165° (LADENBURG, *A.* **217**, 118; vgl. WI., *A.* **326**, 28) oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° (LA., *B.* **14**, 227; *A.* **217**, 124). Beim Erhitzen von Atropin (Syst. No. 3108) mit Salzsäure und Eisessig auf 180° (LA., *B.* **12**, 945). Beim Erhitzen von Pseudotropin (Syst. No. 3108) mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 165° (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* **25**, 929; WI., *B.* **29**, 942). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anhydroekgonin (Syst. No. 3246) mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 280° (EINHORN, *B.* **23**, 1339). Neben Pseudotropin beim Erhitzen von α-Tropidinhydrobromid (S. 142) mit Wasser, wäßr. Lösungen von Salzen oder mit verd. Mineralsäuren im Rohr auf ca. 200° (WI., *B.* **34**, 3165; *A.* **326**, 25, 36; MERCK, D. R. P. 133564; *Frdl.* **6**, 1151; *C.* **1902** II, 491). Beim Erhitzen von 3-Jod-tropan (S. 143) mit 5%iger Salzsäure im Rohr auf 185—190°, neben Pseudotropin (MERCK). Beim Behandeln von 2-Amino-tropan (Syst. No. 3391) mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (WI., MÜLLER, *B.* **31**, 2658, 2664). — Zur Trennung von Tropin vgl. WI., *A.* **326**, 28, von Pseudotropin vgl. WI., *A.* **326**, 39; MERCK. — Flüssigkeit von narkotischem, coniinähnlichem Geruch (LA., *B.* **12**, 945; *A.* **217**, 118). Kp: 163° (korr.) (LIE., LIM.; WI., *B.* **29**, 942; **34**, 142; *A.* **317**, 362). Mit Wasserdampf flüchtig (LA., *B.* **12**, 945; *A.* **217**, 118). D_4^0: 0,9665 (LA., *A.* **217**, 119); D_4^{19}: 0,9467 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3073). n_α^{19}: 1,4884; n_β^{19}: 1,4993 (EIJK.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (LA., *A.* **217**, 119). Schwer löslich in heißem Wasser (WI., IG.), leichter in kaltem (LA., *B.* **12**, 945; *A.* **217**, 118). Leicht löslich in Säuren, kaum löslich in konz. Alkalilauge (LA., *A.* **217**, 119).

Tropidin liefert bei mehrtägiger Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd Tropidin-N-oxyd (MERLING, *B.* **25**, 3124; vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553). Wird durch Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei 0° in Tropandiol-(2.3) (Syst. No. 3132) übergeführt (EINHORN, FISCHER, *B.* **26**, 2008; WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 2278, 2279). Beim Eintragen in eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure entsteht N-Chlor-nortropidin (WI., IGLAUER, *B.* **33**, 1639; vgl. v. BRAUN, RÄTH, *B.* **53** [1920], 606). EINHORN (*B.* **23**, 2889) beobachtete beim Eintragen von Tropidin in eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure die Bildung einer Verbindung $C_8H_{15}O_2NCl_2$ [Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 108—109°] und einer in Prismen krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 138° (vgl. hierzu WI., IG.). Tropidin bleibt beim Überleiten von Chlorwasserstoff über sein auf 150° erhitztes Hydrochlorid sowie bei der Einw. von Bromwasserstoff in wäßriger oder in Eisessig-Lösung in der Kälte unverändert (WI., *A.* **326**, 26, 29, 30). Erhitzt man Tropidin mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 100°, so wird ein Gemisch der Hydrobromide des α- und des β-Tropidinhydro-

bromids (S. 143) erhalten; bei längerem Erhitzen der Reaktionsmasse entsteht vorwiegend das Hydrobromid des α-Tropidinhydrobromids (Ein., *B.* **23**, 2890; vgl. Wi., *B.* **35**, 1870; *A.* **326**, 23, 31; Merck, D. R. P. 133564; *Frdl.* **6**, 1151). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Tropidin in Eisessig auf dem Wasserbad und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure erhält man 2.3-Dibrom-tropan (S. 143) (Ein., *B.* **23**, 2893). Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Tropidin mit einem Überschuß von trocknem Brom auf 165° bilden sich 3.5-Dibrom-pyridin und Äthylendibromid (Ladenburg, *A.* **217**, 148). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) im Rohr auf 100° entsteht jodwasserstoffsaures 3-Jod-tropan (Wi., *A.* **326**, 24, 30; Merck). Tropidin wird durch längeres Kochen mit starker Schwefelsäure oder mit Alkalilauge nicht angegriffen (Wi., *A.* **326**, 29, 30).

$C_8H_{13}N + HI + I_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tropidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150° (Ladenburg, *B.* **14**, 232; *A.* **217**, 122). Braune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. — $C_8H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystallisiert aus heißer wäßriger Lösung in Würfeln, die beim Abkühlen in rhombische (?) Nadeln übergehen (Lehmann, *B.* **23**, 1341; Willstätter, *A.* **317**, 362, 363). F: 205° (Zers.) (Wi., *A.* **317**, 363), 208° (E. Schmidt, Kircher, *C.* **1908** I, 1467), 212° (Einhorn, *B.* **23**, 1340). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (Wi., *A.* **317**, 362). — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallisiert aus wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Modifikationen; metastabile Form: orangegelb, rhombisch (pyramidal?); stabile Form: orangerot, monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr.* **5**, 566, 567; Arzruni, *B.* **23**, 1342; Steinmetz, *A.* **317**, 363, 364; Wi., *A.* **326**, 21; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 863, 872, 873). Zersetzt sich bei 217° (Wi., *A.* **317**, 363; vgl. Wi., *B.* **29**, 942). F: 208° (Schm., Kir.). — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (La., *B.* **12**, 945; *A.* **217**, 119; vgl. Arzruni, *B.* **23**, 1341). F: ca. 285° (Zers.) (Wi., *A.* **317**, 362). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (La., *A.* **217**, 119; Wi., *A.* **317**, 362).

Tropidin-N-oxyd $C_8H_{13}ON = C_7H_{10}N(CH_3)(:O)$. Zur Konstitution vgl. Wernick, Wolffenstein, *B.* **31**, 1553. — *B.* Bei mehrtägiger Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd auf Tropidin (Merling, *B.* **25**, 3124). — Krystallinisch. Hygroskopisch (M.). Wird von Jodwasserstoffsäure leicht zu Tropidin reduziert (M.). — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blätter (aus Wasser); F: ca. 220° (Zers.) (M.).

Tropidin-hydroxymethylat $C_9H_{17}ON = C_7H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2-Brom-tropan-brommethylat (Willstätter, *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 276, 302, 348, 349, 358) oder aus 3-Brom-tropan-brommethylat (W., *A.* **326**, 36) beim Kochen mit Natronlauge. Das Jodid bildet sich beim Behandeln von Tropidin mit Methyljodid in Methylalkohol (Ladenburg, *A.* **217**, 135). Das Jodid entsteht ferner bei der Einw. von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 2-Brom-tropin-brommethylat (W., *A.* **326**, 4, 14) oder auf 2-Brom-pseudotropin-brommethylat (W., *B.* **34**, 143; *A.* **326**, 4, 20). — Bei der Destillation einer verdünnten wäßrigen Lösung des Hydroxymethylats (erhalten durch Einw. von Silberoxyd auf in Wasser gelöstes Jodmethylat) entsteht „α-Methyltropidin" (Bd. XII, S. 52) (Merling, *B.* **24**, 3109, 3118; vgl. Roth, *B.* **17**, 157). Das Chlorid liefert bei der trocknen Destillation im Vakuum Tropidin (W., *B.* **34**, 142, 143; *A.* **317**, 348, 361; **326**, 21). Bei der Destillation des Jodids mit konz. Alkalilauge entstehen neben hochsiedenden Produkten Tropilen (Bd. VII, S. 54) und Dimethylamin (La.). — $C_9H_{16}N \cdot I$. Würfelförmige Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in kaltem Chloroform, schwerer in heißem; löslich in 9 Tln. siedendem 99%igem Alkohol, schwer in kaltem (W., *A.* **317**, 359). Bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert (W., *A.* **317**, 360; **326**, 20). — $C_9H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 253° (Zers.) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 361). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (W., *A.* **317**, 361). — $2C_9H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellorangerote Krystalle. Rhombisch (pyramidal ?) (Steinmetz, *A.* **317**, 342; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 863, 874). F: 237° (Zers.) (W., *B.* **34**, 142; *A.* **317**, 360). Löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W., *A.* **317**, 360).

Tropidin-hydroxyäthylat $C_{10}H_{19}ON = C_7H_{10}N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° (Ladenburg, *B.* **12**, 946; *A.* **217**, 122). — $C_{10}H_{18}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Chloroplatinat. Oktaederförmige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

N-Chlor-nortropidin $C_7H_{10}NCl$. *B.* Beim Eintragen von Tropidin in eine wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (Willstätter, Iglauer, *B.* **33**, 1639; vgl. v. Braun, Räth, *B.* **53** [1920], 606). — Farbloses Öl von stechendem Geruch. Kp_{15}: 79—80° (W., I.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (W., I.). Unlöslich in Wasser; löslich in verd. Mineralsäuren (W., I.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, mit Natriumamalgam oder mit Disulfit-Lösung Nortropidin (W., I.).

5. ***Nortropen-(6)*** $C_7H_{11}N$, Formel I.

Tropen-(6), Isotropidin $C_8H_{13}N$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf 3.7-Dibrom-

I. HC—CH—CH₂ / ‖ NH CH₂ / HC—CH—CH₂

II. HC—CH——CH₂ / ‖ N·CH₃ CH₂ / HC—CH——CH₂

cyclohepten-(1) (Bd. V, S. 65) in Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* **34**, 135; *A.* **317**, 332, 366, 370). — Siedet bei ungefähr 160° (W., *A.* **317**, 371).

Isotropidin-hydroxymethylat $C_9H_{17}ON = C_7H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Isotropidin (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 371). Das Chlorid bildet sich in geringer Menge, wenn man „α-Methyltropidin" (Bd. XII, S. 52) mit gesättigter Salzsäure behandelt und das entstandene Reaktionsgemisch im Wasserbad erhitzt (W., *B.* **34**, 141; *A.* **317**, 313, 332, 339; vgl. MERLING, *B.* **24**, 3110, 3119; Höchster Farbw., D. R. P. 69090; *Frdl.* **3**, 978). — $C_9H_{16}N \cdot I$. Tafeln. F: 293° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (W., *A.* **317**, 371). — $C_9H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 255—257° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (W., *A.* **317**, 371, 372). — $2C_9H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *A.* **317**, 373). F: 234—235° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (W., *A.* **317**, 372).

5. Stammkerne $C_8H_{13}N$.

1. ***4-Methyl-3-äthyl-pyridindihydrid, 4-Methyl-3-äthyl-dihydropyridin*** $C_8H_{13}N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_5N$. Vgl. hierzu die bei 4-Methyl-3-äthyl-pyridin, S. 250, erwähnte Verbindung $C_8H_{13}N$.

2. ***2.3.3-Trimethyl-pyridindihydrid(?), 2.3.3-Trimethyl-dihydropyridin(?)*** $C_8H_{13}N = (CH_3)_3C_5H_4N(?)$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **319**, 82. — *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf 2-Methyl-hepten-(2)-oxim-(6) (Bd. I, S. 743) (WALLACH, *A.* **309**, 29; **319**, 78). — Kp: 186—189°; D^{19}: 0,925; n_D^{19}: 1,501 (W., *A.* **319**, 78, 79). — Wird von Natrium in Alkohol zu 2.3.3-Trimethyl-piperidin(?) (S. 125) reduziert (W., *A.* **319**, 79). — $C_8H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 164—165° (Zers.) (W., *A.* **309**, 30). — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich beim Erhitzen (W., *A.* **309**, 30). — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 149—150° (Zers.) (W., *A.* **309**, 30).

3. ***2.4.6-Trimethyl-pyridin-dihydrid-(1.4), 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 1.4-Dihydro-kollidin*** $C_8H_{13}N = \begin{matrix} HC—CH(CH_3)—CH \\ CH_3 \cdot C——NH——C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in geringer Menge aus 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3276) bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120—130° (HANTZSCH, *A.* **215**, 43) oder beim Kochen mit 60—75%iger Kalilauge (COHNHEIM, *B.* **31**, 1034). — Flüssigkeit. Kp: 165—166° (C.). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser (C.; vgl. H.). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure (C.). — Reduziert sodaalkalische Permanganat-Lösung in der Kälte leicht (C.), ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme sehr langsam (H.). — $C_8H_{13}N + HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol (C.). — $C_8H_{13}N + HI$. Prismen (aus Alkohol und Äther) (H.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. F: 52° (C.). — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 200° (H.), oberhalb 210° (C.).

4. ***2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol, α-Methyl-α'-isopropyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N = \begin{matrix} HC——CH \\ (CH_3)_2CH \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-heptandion-(3.6) (Bd. I, S. 796) mit gesättigtem alkoh. Ammoniak auf 180° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 434; TSCHUGAJEW, SCHLESINGER, Ж. **36**, 1261; *C.* **1905** I, 536). — Öl. Kp_{13}: 83° (TSCH., SCH.). D_4^0: 0,9269; $D_4^{20,8}$: 0,9108 (TSCH., SCH.); D^{20}: 0,9051 (TIE., SE.). $n_D^{20,8}$: 1,4998 (TSCH., SCH.); n_D: 1,4988 (TIE., SE.). — Gibt mit Quecksilberchlorid eine Verbindung $(C_8H_{12}N)_2Hg + 4HgCl_2$ (amorph; unlöslich in Wasser) (TSCH., SCH.; vgl. hierzu WILLSTÄTTER, ASAHINA, *A.* **385** [1911], 195; H. FISCHER, R. MÜLLER, *H.* **148** [1925], 155). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan zuerst rosa, dann tiefrot (TIE., SE.).

1-Ureido-2-methyl-5-isopropyl-pyrrol $C_9H_{15}ON_3 = \begin{matrix} HC————CH \\ (CH_3)_2CH \cdot C \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 265. — *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf 2-Methyl-heptandion-(3.6) in alkoholisch-wäßriger Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (POSNER, *B.* **34**, 3986). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (P.), 201—202° (W., M.). — Verharzt beim Kochen mit Säuren (W., M.). — Gibt die Fichtenspanreaktion (W., M.).

5. ***2.5-Diäthyl-pyrrol*** $C_8H_{13}N = \begin{matrix} HC——CH \\ C_2H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 46. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von Pyrrol mit Alkohol über Zinkstaub bei 270—280° (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2563, 2565). — Öl. Kp: 185—187°.

6. *Granatenin* $C_8H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Jod-granatanin-hydrojodid (S. 154) durch Einw. von Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** II, 361; *B.* **27**, 2857; vgl. C., S., *G.* **26** II, 143; *B.* **29**, 482). — $C_8H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure); F: 186° (C., S., *B.* **27**, 2858). — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (C., S., *B.* **27**, 2858). Monoklin prismatisch (BOERIS, *Z. Kr.* **32**, 519; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 896). Schmilzt noch nicht bei 260° (C., S., *B.* **27**, 2858).

$$\begin{array}{ccc} H_2C & - CH - & CH \\ H_2C & NH & \| \\ & & CH \\ H_2C & - CH - & CH_2 \end{array}$$

N-Methyl-granatenin $C_9H_{15}N = C_8H_{12}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von jodwasserstoffsaurem 9-Methyl-3-jod-granatanin (S. 155) mit Kalilauge (C., S., *G.* **24** I, 127; *B.* **26**, 2744). Neben 9-Methyl-3-jod-granatanin beim Erhitzen von N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 140° (C., S.). — Krystalle; F: 17,2—17,4°; Kp_9: 62,0—62,2°; Kp_{732}: 186—186,5° (korr.) (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44** [1911], 3432; vgl. C., S.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor unter Druck auf 240° entstehen Granatanin und N-Methyl-granatanin (C., S.). — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 220° (Zers.) (C., S.).

N-Methyl-granatenin-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}ON = C_8H_{12}N(CH_3)_2\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-granatenin und Methyljodid in Methylalkohol oder Äther (C., S., *G.* **24** I, 129; *B.* **26**, 2745). Würfel (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 315° (C., S.). Bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser und darauffolgendem Kochen des Destillationsprodukts mit verd. Salzsäure bilden sich Cyclo-octen-(1)-on-(4) („Granatal"; Bd. VII, S. 57) und Dimethylamin (C., S.; vgl. WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44** [1911], 3434).

7. *Stammkern* $C_8H_{13}N$ *aus Nicotin* s. bei Nicotin, Syst. No. 3470.

6. Stammkerne $C_9H_{15}N$.

1. *„Dehydrotriacetonamin"* $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} HC{=}C{=}CH \\ (CH_3)_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}(CH_3)_2 \end{array}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Aceton mit Acetamid oder Formamid im Rohr auf 130—140° in Gegenwart von Zinkchlorid (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 342, 346). Neben Diacetonamin, Triacetonamin und anderen Verbindungen bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton (HEINTZ, *A.* **174**, 144, 166; **183**, 276). — Gelbliches Öl, das sich an der Luft schnell bräunt (H., *A.* **183**, 279; C., SP., *G.* **14**, 342). Kp: 158° (H., *A.* **183**, 279), 162—163° (C., SP., *G.* **14**, 342, 347). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C., SP., *G.* **14**, 343). — Verhalten gegen Reduktionsmittel: C., SP., *G.* **15**, 1. — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 125—127°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (C., SP., *G.* **14**, 344). — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (C., SP., *G.* **14**, 343). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (H., *A.* **174**, 166).

2. *Pentamethyl-pyrrolenin* $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot\overset{|}{C}{:}N\cdot\overset{|}{C}(CH_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3\cdot C{-\!-}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot N{:}\overset{|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, *B.* **37**, 4230; PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 703. — *B.* Neben anderen Produkten bei 12-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Pyrrol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3246) mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 120° (CIAMICIAN, ANDERLINI, *G.* **18**, 558; *B.* **21**, 2856). — Kp: ca. 160° (C., A.), ca. 158° (A., *G.* **20**, 57; *B.* **22**, 2506). — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder 1.3.3.4.5.-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin (A.). Wird durch Kochen mit Natrium in Alkohol in 2.2.3.4.5- oder 2.3.3.4.5-Pentamethyl-pyrrolidin (S. 131) übergeführt (C., A.). — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Monoklin prismatisch (PANEBIANCO, *G.* **18**, 562; *B.* **21**, 2858; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 706). F: 109—110° (C., A.).

3. ***2.2.3.4-Tetramethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin*** oder ***3.3.4.5-Tetramethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin*** $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} CH_3\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_2{:}\overset{|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}(CH_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3\cdot C{-\!-\!-}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}{:}CH_2 \end{array}$.

1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder **1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin** $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_4({:}CH_2)N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, *B.* **37**, 4230; PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 703. — *B.* Neben anderen Produkten bei ca. 10-stdg. Erhitzen von N-Methyl-pyrrol mit Methyljodid und Methylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat im Rohr auf 140° (CIAMICIAN, ANDERLINI, *G.* **18**, 571; **19**, 103;

B. **21**, 2863; **22**, 656). Beim Erwärmen von Pentamethyl-pyrrolenin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (A., *G.* **20**, 55; *B.* **22**, 2507). — Flüssigkeit. Kp: 188—190°; Kp_7: 45—46° (A., *B.* **22**, 2507). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-isopropyliden-Δ^3-pyrrolin oder 1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-isopropyliden-Δ^4-pyrrolin (A., *B.* **22**, 2509). — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Salzsäure) (C., A., *B.* **21**, 2864; **22**, 658), blaßgelbe Krystalle (aus Wasser) (A., *B.* **22**, 2508). Wahrscheinlich rhombisch (NEGRI, *B.* **22**, 2508; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 699). F: 100—101° (C., A., *B.* **22**, 658).

4. ***Stammkern*** $C_9H_{15}N$ ***aus Thujaketonoxim*** s. bei Thujaketonoxim, Bd. I, S. 745.

7. **2.3.4 (oder 2.3.5)-Triäthyl-pyrrol** $C_{10}H_{17}N = (C_2H_5)_3C_4HNH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von Pyrrol mit Alkohol über Zinkstaub bei 270—280° (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2563, 2567). — Flüssigkeit. Kp: 200—205°.

8. **2.2.3.4-Tetramethyl-5-isopropyliden-Δ^3-pyrrolin** oder **3.3.4.5-Tetramethyl-2-isopropyliden-Δ^4-pyrrolin** $C_{11}H_{19}N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C\!:\!\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}(CH_3)_2 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}\!:\!C(CH_3)_2 \end{array}$$

1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-isopropyliden-Δ^3-pyrrolin oder **1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-isopropyliden-Δ^4-pyrrolin** $C_{12}H_{21}N = (CH_3)_4C_4[:C(CH_3)_2]N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, *B.* **37**, 4231; PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 703. — *B.* Beim Behandeln von 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen-Δ^3-pyrrolin oder 1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen-Δ^4-pyrrolin mit überschüssigem Methyljodid (ANDERLINI, *G.* **20**, 61; *B.* **22**, 2509). — $C_{12}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (A.). Triklin (NEGRI, *B.* **22**, 2510; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 699). F: 99,5—100,5° (A.).

D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N$.

1. **Pyridin** C_5H_5N. Stellungsbezeichnung s. nebenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. KÖRNER, zit. bei BAEYER, *A.* **155**, 282 und bei G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1886], S. 427 Anm. 2; DEWAR, *Chem. N.* **23**, 40; *Z.* **1871**, 117; WRIGHT, zit. bei RAMSAY, *Phil. Mag.* [5] **6**, 27; KEKULÉ, zit. bei ANSCHÜTZ, August Kekulé, Bd. II [Berlin 1929], S. 769, 778; KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 746; SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 846.

(Ringformeln: 4, 3, 2, 1 N, 6, 5 bezw. γ, β, α, N, α′, β′)

Literatur: CALM, v. BUCHKA, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate [Braunschweig 1889—91]; H. MAIER-BODE, J. ALTPETER, Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik [Halle 1934].

Bildung und Darstellung.

Pyridin entsteht bei der trocknen Destillation von Knochen und ist daher im Knochenöl enthalten; aus diesem wurde es zuerst von ANDERSON (*A.* **80**, 44, 55; **105**, 336; vgl. RICHARD, *Bl.* [2] **32**, 487; WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* **13**, 85) isoliert. Entsteht auch bei der trocknen Destillation von Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (WILLIAMS, *Edinburgh new philos. Journ.* [2] **2**, 326; *J. pr.* [1] **67**, 247; *J.* **1855**, 552; THENIUS, Dissertation [Göttingen 1861], S. 13, 21, 27, 30; *J.* **1861**, 500, 502; GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* **16**, 2977) und im Gaswasser (OST, *J. pr.* [2] **28**, 271). Bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Braunkohle (ROSENTHAL, *Ch. Z.* **14**, 870; SCHULTZ, WÜRTH, *C.* **1905** I, 1444), von bituminösen Schiefern, wie der Schiefer von Dorsetshire (WIL., *Phil. Mag.* [4] **8**, 209; *J. pr.* [1] **64**, 53; *J.* **1854**, 495) oder der schottischen Ölschiefer (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 451), von irischem Torf (CHURCH, OWEN, *Phil. Mag.* [4] **20**, 110, 115; *Chem. N.* **2**, 133, 146; *J.* **1860**, 359) und von Holz (WISLICENUS, LOOFT, *A.* **275**, 371). Entsteht in geringer Menge bei der Spiritusbrennerei und läßt sich daher im technischen Amylalkohol nachweisen (HAITINGER, *M.* **3**, 688; GUARESCHI, MOSSO, *Rivista di chimica medica e farmaceutica* **1**, 57; v. ASBÓTH, *Ch. Z.* **18**, 871; BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 228).

Pyridin entsteht in geringer Menge beim Durchleiten eines Gemisches von Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein rotglühendes Eisenrohr (RAMSAY, *Phil. Mag.* [5] **2**, 271; **4**, 241; *B.* **10**, 736; vgl. hierzu LJUBAWIN, Ж. **17**, 250; *J.* **1885**, 665; R. MEYER, TANZEN, *B.* **46** [1913], 3186). Bildet sich neben anderen Produkten beim Leiten eines Dampfgemisches

von Alkohol und Ammoniak durch ein rotglühendes, mit Eisendraht beschicktes Eisenrohr (MONARI, *Rivista di chimica medica e farmaceutica* **2**, 183, 185; *J.* **1884**, 924), beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas konz. Schwefelsäure (STORCH, *B.* **19**, 2457) oder mit Ammoniumphosphat (STOEHR, *J. pr.* [2] **45**, 22, 23) sowie beim Erhitzen von Glykose mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 486, 487). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Pyrrol mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr über 200° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **18**, 3317). Neben 2-Methyl-pyrrol beim Destillieren von N-Methyl-pyrrol durch ein schwach glühendes Rohr (PICTET, *B.* **37**, 2793, 2794). Aus 2-Methyl-pyrrol beim Destillieren durch ein schwach glühendes Rohr (PIC., *B.* **38**, 1947; vgl. a. DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **19**, 2199; PIC., *B.* **37**, 2794). Beim Destillieren von N.N'-Methylen-di-pyrrol (S. 165) oder von Di-α-pyrryl-methan (Syst. No. 3475) durch ein glühendes Rohr (PIC., RILLIET, *B.* **40**, 1172). Beim Leiten von Piperidindampf über fein verteiltes, auf ca. 250° erhitztes Nickel (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 786; vgl. a. PADOA, *R. A. L.* [5] **16 I**, 819; *G.* **38 I**, 229). Entsteht aus Piperidin auch beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 300° (KOENIGS, *B.* **12**, 2342; vgl. HOFFMANN, KOE., *B.* **16**, 735; KOE., GEIGY, *B.* **17**, 1838), beim Erhitzen mit Silberacetat und 10%iger Essigsäure im Rohr auf 180° (TAFEL, *B.* **25**, 1621) oder mit Nitrobenzol im Rohr auf 250—260° (LELLMANN, GELLER, *B.* **21**, 1921). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von N-Acetyl-piperidin mit 2 Mol Brom (A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 588). Beim Erhitzen von 2-Oxo-piperidin (Syst. No. 3179) mit Phosphorpentoxyd (WALLACH, *A.* **312**, 182). In geringer Menge bei der Destillation von Glutarsäureimid (Syst. No. 3201) mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom (BÖDTKER, Dissertation [Leipzig 1891], S. 20). Bei längerem Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 180—190° und Zerlegen des entstandenen Perjodids (HAITINGER, LIEBEN, *M.* **6**, 320). Aus 3-Brom-pyridin bei der Destillation über auf ca. 350° bis 400° erhitztes Kupfer (BLAU, *M.* **10**, 388) oder durch Einw. von Zink und verd. Salzsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* **12**, 221; *B.* **15**, 1180; CI., SILBER, *G.* **15**, 189; *B.* **18**, 724; vgl. dagegen A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 590). Aus 3-Oxy-pyridin (Syst. No. 3111) (O. FISCHER, RENOUF, *B.* **17**, 764) oder 4-Oxy-pyridin (HAI., LIE., *M.* **4**, 339; **6**, 305) durch Destillation mit Zinkstaub. Aus Picolinsäure (Syst. No. 3249) bei der Destillation mit Ätzkalk oder besser beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 240° (WEIDEL, *B.* **12**, 2001). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von picolinsaurem Kupfer (BLAU, *B.* **21**, 1077; *M.* **10**, 376). Aus Nicotinsäure beim Destillieren mit Ätzkalk oder beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 240° oder mit Bromwasser im Rohr auf 120° (WEI., *A.* **165**, 343; *B.* **12**, 2006; LAIBLIN, *B.* 10, 2140; *A.* **196**, 157). Beim Erhitzen von Isonicotinsäure für sich (A. LADENBURG, *B.* **32**, 46), besser bei der Destillation des Calciumsalzes mit Ätzkalk (WEI., HERZIG, *M.* **1**, 34). Beim Erhitzen von Dipicolinsäure (Syst. No. 3279) (A. LAD., ROTH, *B.* **18**, 52; HANTZSCH, *B.* **18**, 1747; EPSTEIN, *A.* **231**, 34). Entsteht ferner aus Lutidinsäure, Isocinchomeronsäure (WEI., HER., *M.* **1**, 15, 27), Cinchomeronsäure (WEI., *A.* **173**, 100), α-Carbocinchomeronsäure (Syst. No. 3310) (WEI., *B.* **12**, 417, 1989; SKRAUP, *B.* **12**, 2332) und Berberonsäure (WEI., *B.* **12**, 414) durch Destillation der Calciumsalze mit Ätzkalk. Aus 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3331) (v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 2391), Komenaminsäure (Syst. No. 3349) (LIEBEN, HAITINGER, *B.* **16**, 1263) und Chelidamsäure (Syst. No. 3359) (HAI., LIE., *M.* **6**, 288) durch Erhitzen mit Zinkstaub. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Nicotin (Syst. No. 3470) durch ein mit Porzellanscherben gefülltes und auf Dunkelrotglut erhitztes Eisenrohr (CAHOURS, ÉTARD, *Bl.* [2] **34**, 456). Aus Spartein (Syst. No. 4788) beim Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd und etwas Wasser im Rohr auf 170—180° (PERATONER, *G.* **22 I**, 568; vgl. AHRENS, *B.* **26**, 3036). Beim Leiten von Spartein durch ein glühendes Rohr (AH., *B.* **21**, 829). Bei der Destillation von Sparteinsulfat mit Zinkstaub und Zinkoxyd bei 16—20 mm Druck (AH., *B.* **26**, 3039).

Über die *technische Gewinnung* von Pyridin aus Steinkohlenteer vgl. LUNGE, KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1912], S. 818; SPILKER, DITTMER, WEISSGERBER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle, 4. Aufl. [Halle 1923], S. 112. Über Gewinnung aus Braunkohlenteer vgl. SCHEITHAUER, Die Fabrikation der Mineralöle [Braunschweig 1895], S. 146.

Trennung des Pyridins von Ammoniak: ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59** [1926], 451, 452; vgl. BARTHE, *Bl.* [3] **33**, 659.

Zur Trennung des Pyridins von seinen Homologen durch Oxydation der letzteren vgl. GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* **16**, 2978; STOEHR, *J. pr.* [2] **45**, 23. Trennung von Piperidin: KOENIGS, *B.* **14**, 1856 Anm. 3; A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 588; TAFEL, *B.* **25**, 1621. Reinigung von Pyridin durch Überführen in sein Quecksilberchlorid-Doppelsalz $C_5H_5N + 2HgCl_2 + HCl$: A. LADENBURG, *A.* **247**, 4; BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 487; durch Überführen in sein Ferrocyanid $2C_5H_5N + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$: MOHLER, *B.* **21**, 1015; CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 21. Zur Gewinnung von wasserfreiem Pyridin durch mehrtägiges Trocknen über Bariumoxyd und nachfolgende Destillation über Bariumoxyd unter Feuchtigkeitsabschluß vgl. ZEREWITINOW, *B.* **40**, 2025; *Fr.* **50** [1911], 683; *B.* **47** [1914], 2418.

Physikalische Eigenschaften.

Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit; der Geruch der reinen Substanz ist nicht unangenehm (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 2). E: -42^0 (v. ZAWIDZKI, *Ch. Z.* **30**, 299; WEGER, *Z. Ang.* **22**, 394). Kp_{752}: 116° (DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **93**, 562); Kp_{760}: 115,2° (korr.) (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 2), 115,3° (korr.) (v. ZA., *Ch. Z.* **30**, 299), 115,3—115,4° (korr.) (HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 539), 115,5° (LUGININ, *C. r.* **128**, 367); Kp_{758}: 115,7° (korr.) (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 273); Kp_{734}: 114° (KAHLENBERG, *J. phys. Chem.* **5** [1901], 228); Kp_{725}: 113,7° (DUTOIT, FRIEDERICH, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **9** [1900], 118); $Kp_{720,2}$: 113,7° (CON., WHI., *Am.* **29**, 32). Dampfdruck zwischen 18,5° und 50,8°: KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 95. Kritische Temperatur: ca. 344° (RADICE, zit. bei GUYE, MALLET, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **13** [1902], 40 Anm. 2). — D_4^0: 1,0021 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 231), 1,0013 (HART., THOM., APP.); D_4^{21}: 0,9808 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); D_4^{25}: 0,9780 (v. ZA., *Ch. Z.* **30**, 299), 0,9772 (HART., THOM., APP.). Dichte zwischen 16,6° (0,985) und 83,7° (0,918): DU., FR. — Viscosität (in g/cm sec) bei 0°: 0,0133, bei 25°: 0,0089 (WAL., *Ph. Ch.* **55**, 231); bei 0°: 0,0132, bei 25°: 0,00885 (HART., THOM., APP.); bei 25°: 0,0088 (DUNSTAN, STUBBS, *Soc.* **93**, 1921, 1925; *Ph. Ch.* **66**, 156, 160); zwischen 0° (0,0136) und 80° (0,0046): DUTOIT, DUPERTHUIS, *J. Chim. phys.* **6** [1908], 729. Oberflächenspannung bei 0°: 40,1, bei 25°: 37,0, bei 50°: 33,2 dyn/cm (HART., THOM., APP.); bei 17°: 38,4, bei 46°: 34,2 dyn/cm (RAMSAY, SHIELDS, *Soc.* **63**, 1101; *Ph. Ch.* **12**, 466); beim Siedepunkt: 24 dyn/cm (SCHIFF, *Beibl. z. d. Ann. d. Physik* **1885**, 562; vgl. WAL., *Ph. Ch.* **65**, 206; **66**, 422); zwischen 10,5° und 108° (24,2 dyn/cm): RENARD, GUYE, *J. Chim. phys.* **5** [1907], 99; zwischen 17,5° (36,7 dyn/cm) und 91° (26,5 dyn/cm): DUTOIT, FRIEDERICH, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **9** [1900], 118. — Spezifische Wärme bei 20°: 0,405 cal/g (TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429); zwischen 14° und 35°: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 408; zwischen 16° und 97°: 0,424 cal/g (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1794); zwischen 21° und 108°: 0,432 cal/g (LUG., *C. r.* **128**, 367; *C.* **1900** I, 451), 0,431 cal/g (KAH., *J. phys. Chem.* **5** [1901], 229); zwischen 16° und 55°: 0,408 cal/g, zwischen 18° und 76°: 0,414 cal/g, zwischen 21° und 98°: 0,420 cal/g (CON., WHI., *Am.* **29**, 26, 27). Verdampfungswärme bei 113,6°: 107,3 cal/g (CON., WHI., *Am.* **29**, 32); bei 114°: 104,0 cal/g (KAH., *J. phys. Chem.* **5** [1901], 229, 230); bei 115,5°: 101,4 cal/g (LUG., *C. r.* **128**, 367; *C.* **1900** I, 451). Ebullioskopische Konstante (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel): 2,81 (SPERANSKI, GOLDBERG, Ж. **32**, 803; *C.* **1901** I, 659), 2,71 (WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **55**, 324; vgl. a. INNES, *Soc.* **79**, 264; SCHROEDER, *C.* **1904** II, 454; *Z. a. Ch.* **44**, 5). Verbrennungswärme von flüssigem Pyridin bei konstantem Volumen: 664,7 kcal/Mol (DE., *C. r.* **126**, 1794), 658,8 kcal/Mol (CON., WHI., *Am.* **29**, 14). Verbrennungswärme von Pyridindampf bei konstantem Druck: 675,1 kcal/Mol (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348; vgl. hierzu CON., WHI., *Am.* **29**, 17, 18).

n_D^{14}: 1,5124 (TROBRIDGE, *J. Soc. chem. Ind.* **28** [1909], 231); $n_D^{17,3}$: 1,5107 (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 48); n_D^{25}: 1,5073 (v. ZAWIDZKI, *Ch. Z.* **30**, 299); $n_\alpha^{18,4}$: 1,5083; $n_D^{18,4}$: 1,5129; $n_\gamma^{18,4}$: 1,5355 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278); n_α^{21}: 1,5046; n_D^{21}: 1,5092; n_γ^{21}: 1,5315 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 215). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von flüssigem Pyridin und von Pyridindampf: PAUER, *Ann. Phys.* [N. F.] **61**, 375, 376; von Pyridin-Lösungen in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: HARTLEY, *Soc.* **47**, 711, 714, 752; BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1122. — Dielektr.-Konst. bei 20°: 12,6 ($\lambda = 84$ cm) (SCHLUNDT, *J. phys. Chem.* **5** [1901], 160, 164); bei 22°: 12,6 ($\lambda =$ ca. 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 815, 816; vgl. a. KAHLENBERG, ANTHONY, *J. Chim. phys.* **4**, 360). Über elektrische Leitfähigkeit vgl. z. B. LEY, *B.* **38**, 975; HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 228; HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 553. Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **55**, 749; **69**, 1245; SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 767, 785.

Pyridin in Mischung und als Lösungsmittel.

Pyridin ist sehr hygroskopisch (HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 539). Es ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (ANDERSON, *A.* **80**, 55; **105**, 336), kann aber ausgesalzen werden; Entmischungstemperaturen von Gemischen aus Pyridin, Wasser und verschiedenen (hauptsächlich anorganischen) Salzen: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 204; FLASCHNER, *Soc.* **95**, 675; LIMBOSCH, *Bl. Soc. chim. Belg.* **23**, 184; *C.* **1909** I, 1762. Die Lösung von Pyridin in flüssigem Schwefeldioxyd ist gelb (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Über das Lösungsvermögen von Pyridin für verschiedene anorganische und organische Salze vgl. z. B. CLASSEN, ZAHORSKI, *Z. a. Ch.* **4**, 109; WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 18; v. LASZCZYNSKI, v. GORSKI, *Z. El. Ch.* **4**, 291; SPERANSKI, GOLDBERG, Ж. **32**, 799; NAUMANN, *B.* **37**, 4609; SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 7; MATIGNON, *A. ch.* [8] **8**, 268, 395, 407, 438. Lösungsvermögen für Silberchlorid zwischen —56° und +110°: KAHLENBERG, WITTICH, *J. phys. Chem.* **13**, 423; für Silbernitrat zwischen —48,5° und +110°: KAH., BREWER, *J. phys. Chem.* **12**, 283. Lösungsvermögen wäßr. Pyridin-Lösungen für Kaliumchlorid bei 10°: SCHROEDER, *J. pr.* [2] **77**, 268. Einfluß auf die Löslichkeit von Silberoxyd und Silberchlorid in Wasser: EULER, *B.* **37**, 2769; von Lithiumcarbonat in Wasser: ROTHMUND, *Z. El. Ch.* **14**, 532. Verteilung von Pyridin zwischen Wasser

und Benzol: HANTZSCH, SEBALDT, *Ph. Ch.* **30**, 282; zwischen Wasser und Toluol: HANTZSCH, VAGT, *Ph. Ch.* **38**, 721. Zustandsdiagramm des Systems mit Methyljodid bezw. Methylpyridiniumjodid: ATEN, *Ph. Ch.* **54**, 124. Kryoskopisches Verhalten von Pyridin in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **62**, 251; **66**, 140; *G.* **38** I, 612; **39** I, 569; vgl. dazu HANTZSCH, *Ph. Ch.* **62**, 627; **68**, 209; *G.* **39** II, 512; in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 663; BRUNI, *G.* **28** I, 260; in Chloressigsäure (α-Form): MAMELI, *G.* **39** II, 585; in Anilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 41; in Dimethylanilin: AMP., RIM., *G.* **27** I, 61. Thermische Analyse des Systems mit Wasser (Eutektikum bei 85 Gew.-% Pyridin und ca. —65°): BAUD, *Bl.* [4] **5**, 1024; vgl. PARISELLE, *C. r.* **172** [1921], 675; s. auch SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 6; mit Essigsäure: v. ZAWIDZKI, *Ch. Z.* **30**, 299. Der Siedepunkt von Pyridin wird durch Spuren von Wasser etwas erniedrigt (HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 539). Beispiele für das ebullioskopische Verhalten in Pyridin: WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 19; SPERANSKI, GOLDBERG, Ж. **32**, 803; *C.* **1901** I, 659; SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 9; WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **55**, 324; INNES, *Soc.* **79**, 265. Pyridin ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (FRANÇOIS, *C. r.* **137**, 325). Es bildet mit ca. 3 Mol Wasser ein bei 92—93° konstant siedendes Gemisch (GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* **16**, 2977; BAUD, *Bl.* [4] **5**, 1022, 1032; vgl. MAC KENSIE, *C.* **1909** II, 2174). Über die Bildung konstant siedender Gemische von Pyridin mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure vgl. GARDNER, *B.* **23**, 1588, 1591, 1593; ANDRÉ, *C. r.* **125**, 1187. Spannung und Zusammensetzung des Dampfes über binären Gemischen mit Wasser und Essigsäure bei 80°: v. ZA., *Ph. Ch.* **35**, 153, 192. Dampfdichte von Gemischen mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure: GARDNER, ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1105. Dichte der Gemische mit Wasser bei 0°: BAUD, *Bl.* [4] **5**, 1028; bei 0° und 25°: HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 540, 541; vgl. HOLMES, *Soc.* **89**, 1784; DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1730; DUN., THOLE, *Soc.* **93**, 561; mit Äthylalkohol: HOLMES; DUN., THOLE, HUNT; mit Benzol: DUN., THOLE, HUNT. Viscosität der Gemische mit Wasser bei 0° und 25°: HART., THOM., APP.; vgl. DUN., THOLE, HUNT; DUN., THOLE. Viscosität von binären Gemischen mit Äthylalkohol und Benzol: DUN., THOLE, HUNT. Dichte und Viscosität von binären Gemischen mit Kaliumjodid: GETMAN, *Am. Soc.* **30**, 1079; mit Essigsäure und Buttersäure: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 243, 244; mit Acetessigester, Äthylacetessigester und Diäthylacetessigester: DUN., STUBBS, *Soc.* **93**, 1921; *Ph. Ch.* **66**, 156; von ternären Gemischen mit Lithiumnitrat und Wasser: HART., THOM., APP. Osmotischer Druck von Rohrzucker und Lithiumchlorid in Pyridin: KAHLENBERG, *C.* **1906** I, 1391; *J. phys. Chem.* **10** [1906], 187. Oberflächenspannung von wäßr. Pyridin-Lösungen: HART., THOM., APP.; TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 409; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 381; ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1105; BAUD, *Bl.* [4] **5**, 1030; mit Ameisensäure und Essigsäure: ANDRÉ; mit verschiedenen organischen Verbindungen: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen: BAUD. Spezifische Wärme von binären Gemischen mit Chloroform, Alkoholen und Essigsäure: TIM.

Brechungsindices von Gemischen mit Wasser: BAUD, *Bl.* [4] **5**, 1029; v. ZAWIDZKI, *Ph. Ch.* **35**, 146; mit Essigsäure: v. ZA., *Ph. Ch.* **35**, 146. Dielektr.-Konstanten von Pyridin-Lösungen ölsaurer Salze: KAHLENBERG, ANTHONY, *J. Chim. phys.* **4** [1906], 360. Elektrische Leitfähigkeit von Pyridin in Wasser bei 0° und 25°: HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 553, in flüssigem Schwefeldioxyd bei 0°: WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 441; in verflüssigtem Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff: WALKER, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Soc.* **85**, 1102. Leitfähigkeit von Pyridinsalzen anorganischer Säuren in Wasser: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335, 336; BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 216; GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 115; in wäßr. Pyridin-Lösungen: G., S.; LUNDÉN, *J. Chim. phys.* **5** [1907], 582; HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 228. Leitfähigkeit von Pyridinpikrat in Wasser und wäßr. Pyridin-Lösung bei 25°: CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 42. Leitvermögen der Pyridin-Lösungen von anorganischen Säuren: HANTZSCH, CALD.; von Kaliumjodid bei verschiedenen Temperaturen: CARRARA, LEVI, *G.* **32** II, 44; von Kaliumjodid und Natriumjodid bei 18°: DUTOIT, *Z. El. Ch.* **12**, 643; von LiCl, NH_4I, NaI, KI, NH_4SCN, NaSCN, KSCN bei 18°: v. LASZCZYNSKI, v. GORSKI, *Z. El. Ch.* **4**, 290, 291; von NaI, KI, NaSCN, KSCN bei verschiedenen Temperaturen: DUTOIT, DUPERTHUIS, *J. Chim. phys.* **6** [1908], 712, 728; von $CuCl_2$: LEY, *Ph. Ch.* **22**, 83; von $CuCl_2$, $AgNO_3$, AgCN, Silbertartrat, HgI_2, $Hg(CN)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$: LINCOLN, *J. phys. Chem.* **3** [1899], 469, 470; vgl. a. KAH., LIN., *J. phys. Chem.* **3** [1899], 19; von Tetraäthylammoniumjodid und Äthylquecksilberchlorid bei 25°: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **55**, 334; von Nitroform-Quecksilber (Bd. I, S. 79): LEY, *B.* **38**, 975. Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Pyridin + Wasser bei 0° und 25°: HARTLEY, THOMAS, APPLEBEY, *Soc.* **93**, 552. Einfluß von Pyridin auf die elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Silbernitrat-Lösungen: HANTZSCH, *Z. a. Ch.* **25**, 336. Leitfähigkeit von verschiedenen organischen Verbindungen in Pyridin und Pyridin + Wasser: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 229. Absorption elektrischer Schwingungen durch wäßr. Pyridin-Lösungen: BREDIG, *Z. El. Ch.* **7**, 767. Elektromotorische Kraft von Ketten in Pyridin: NEUSTADT, ABEGG, *Ph. Ch.* **69**, 492, 496; vgl. a. KAH., *J. phys. Chem.* **3** [1899], 386; **4**, 711; *Z. El. Ch.* **11**, 385. Einfluß von Pyridin auf das Potential

von Silber-, Zink-, Cadmium- und Nickel-Elektroden in den entsprechenden Salz-Lösungen: EULER, *B.* **37**, 2769. Elektrolyse von Pyridin-Lösungen anorganischer Salze (hauptsächlich Silbernitrat): v. LA., v. GOR., *Z. El. Ch.* **4**, 292; KAH., *J. phys. Chem.* **4** [1900], 353; SPERANSKI, GOLDBERG, Ж. **32**, 798; *C.* **1901** I, 659; von Silbernitrat in Pyridin-Wasser-Gemischen: KAH.; MORGAN, KANOLT, *Ph. Ch.* **48**, 365; *Am. Soc.* **28**, 585. Überführungszahlen von Silbernitrat-Lösungen in Pyridin: SCHLUNDT, *J. phys. Chem.* **6** [1902], 168. Einfluß von Pyridin und Pyridin-Aceton-Gemischen auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 116, 129, 130, 134. Magnetische Drehung von Quecksilbersalzen in Pyridin: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* **11**, 764, 769, 772.

Elektrolytische Dissoziationskonstante k zwischen 10° ($1,1\times10^{-9}$) und 60° ($8,6\times10^{-9}$) (berechnet aus der Leitfähigkeit des Acetats): LUNDÉN, *J. Chim. phys.* **5**, 584; *C.* **1908** I, 787; bei 15°: $1,1\times10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Farbänderung von Methylorange ermittelten Hydrolysengrad des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2137); bei 25°: $2,4\times10^{-9}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrats) (GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 115), $2,1\times10^{-9}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit des Hydrochlorids) (BREDIG, zit. bei GOLDSCHMIDT, SALCHER; vgl. a. CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 42, 46). Verteilung von Säuren zwischen Pyridin und Anilin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 95; GOLDSCHMIDT, *A.* **351**, 112. Reagiert bei der Titration gegen Phenolphthalein neutral, gegen Methylorange als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022; vgl. ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59** [1926], 452). — Über das Salzbildungsvermögen von Pyridin vgl. die Eigenschaften der Pyridin-Salze, S. 189. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 35, 36; mit Salzsäure und Schwefelsäure: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 411; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 381; mit Essigsäure: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432; vgl. a. ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1105.

Chemisches Verhalten.

Einw. von Wärme, Elektrizität und anorganischen Reagenzien. Pyridin liefert beim Leiten durch ein glühendes Rohr α.γ-Dipyridyl (Syst. No. 3485) neben anderen Produkten (ROTH, *B.* **19**, 360; vgl. H. MEYER, HOFMANN-MEYER, *J. pr.* [2] **102** [1921], 287). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Pyridin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Reagiert mit Wasserstoffperoxyd in verdünnter wäßriger Lösung nur schwierig unter Bildung von Ameisensäure (WOLFFENSTEIN, *B.* **25**, 2785). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Ferro- oder Ferrisulfat erhält man neben viel unverändertem Pyridin reduzierend wirkende Produkte, die beim Destillieren mit verd. Schwefelsäure teilweise in Furfurol übergehen (NEUBERG, *Bio. Z.* **20**, 527). Durch Chlor in wäßr. Lösung wird Pyridin teilweise unter Bildung von Stickstoff und Kohlendioxyd zersetzt; in Gegenwart von Kalilauge erhält man Stickstoff, Kohlendioxyd, Chloroform und Dichloressigsäure (KEISER, *Am.* **8**, 312, 313; vgl. ANDERSON, *A.* **105**, 340). Pyridin ist gegen neutrale Kaliumpermanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GINSBERG, *B.* **36**, 2705; Ж. **35**, 625; vgl. DELÉPINE, *C. r.* **184** [1927], 207), gegen Chromsäure in der Wärme (ANDERSON, *A.* **105**, 340) beständig. Beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 120—220° bleibt Pyridin größtenteils unverändert; bei höherer Temperatur tritt Zerfall in Pentan und Ammoniak ein (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 784; vgl. a. PADOA, *R. A. L.* [5] **16** I, 818; *G.* **38** I, 228). Pentan und Ammoniak erhält man auch beim Erhitzen von Pyridin mit konz. Jodwasserstoffsäure über 300° (A. W. HOFMANN, *B.* **16**, 590). Einw. von metallischem Natrium und Kalium s. S. 186. Bei mehrstündigem Kochen von Pyridin mit Natriumamalgam und Wasser sowie beim Behandeln mit Natrium und Methylalkohol bildet sich in reichlicher Menge Ammoniak (KOENIGS, *B.* **40**, 3202). Bei der Einw. von Natrium auf wasserhaltiges Pyridin (HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 228) oder bei der Einw. von Natrium in siedendem absolutem Äthylalkohol wird Piperidin erhalten (A. LADENBURG, *B.* **17**, 156, 388; *A.* **247**, 51; A. LAD., ROTH, *B.* **17**, 513). Piperidin entsteht auch in geringer Menge bei der Reduktion von Pyridin mit Zinn und Salzsäure (KOENIGS, *B.* **14**, 1856; vgl. A. LAD., *A.* **247**, 51). Bei der Elektrolyse von Pyridin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure an einer Blei-Kathode entsteht Piperidin (MERCK, D. R. P. 104664; *C.* **1899** II, 982; *Frdl.* **5**, 797; vgl. AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 577; MERCK, D. R. P. 90308; *C.* **1897** I, 728; *Frdl.* **4**, 1239; PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 395; TAFEL, *Ph. Ch.* **34**, 221).

Beim Einleiten von Chlor in trocknes Pyridin erhält man neben unverändertem Pyridin, salzsaurem Pyridin und anderen Produkten 3.4.5-Trichlor-pyridin (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 442; vgl. SELL, *Soc.* **87**, 800; vgl. a. ANDERSON, *A.* **105**, 340; KEISER, *Am.* **8**, 310). Einw. von Chlor auf Pyridin in Chloroform: BALLY, *B.* **21**, 1772; TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 567. Leitet man Chlor einige Wochen in mit Chlorwasserstoff gesättigtes Pyridin bei 115—120°, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch 3.5-Dichlor-pyridin, 2.3.5-Trichlor-pyridin, 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin, Pentachlorpyridin, 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin (Syst. No. 3393) und die beiden Verbindungen $C_{10}HN_2Cl_{11}$ (S. 210) und $C_{10}HON_2Cl_7$ (S. 210) isolieren (SELL, DOO., *Soc.* **75**, 979; SELL, *Soc.* **93**, 2001; vgl. SELL, DOO., *Soc.* **77**, 3, 771; **79**, 899; SELL, *Soc.* **93**, 1997). Verwendet man bei dieser Reaktion Jod als Katalysator, so wird

außerdem die Additionsverbindung $C_5H_5N + HCl + ClI$ (S. 190) erhalten (Sell, Doo., *Soc.* 75, 979 Anm.). Einw. von Chlor auf Pyridinhydrobromid in Wasser: Trow., Diehl, *Am. Soc.* 19, 566. Längeres Erhitzen von Pyridin mit ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 210—220° führt zur Bildung von Pentachlorpyridin, den drei Tetrachlorpyridinen, drei Trichlorpyridinen und 2.6-Dichlor-pyridin (Sell, Doo., *Soc.* 73, 433; vgl. Sell, Doo., *Soc.* 77, 1, 3, 235; Sell, *Soc.* 87, 800; 93, 2001). Einw. von Chlor auf Pyridin in wäßr. Lösung und in Gegenwart von Kalilauge s. S. 185. Beim Sättigen einer Lösung von Pyridin in Chloroform mit Bromdampf entsteht die Verbindung $C_5H_5N + 4Br$ (S. 189) (Trowbridge, Diehl, *Am. Soc.* 19, 562). Läßt man Brom auf Lösungen von Pyridin-hydrochlorid, -hydrobromid oder -hydrojodid einwirken, so erhält man additionelle Verbindungen mit Brom (S. 189) (Trow., Diehl, *Am. Soc.* 19, 562, 569; vgl. A. W. Hofmann, *B.* 12, 988). Beim Leiten von Bromdampf über siedendes, salzsaures oder schwefelsaures Pyridin bilden sich 3-Brom-pyridin und 3.5-Dibrom-pyridin (Blau, *M.* 10, 373). Dieselben Verbindungen erhält man beim Erhitzen von salzsaurem Pyridin mit Brom und wenig Wasser im Rohr auf 200—210° (A. W. Hofmann, *B.* 12, 988; Ciamician, Silber, *G.* 15, 187; *B.* 18, 722). Bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Jod in Pyridin scheidet sich die Verbindung $C_5H_5N + 2I$ (S. 189) aus (Waentig, *Ph. Ch.* 68, 546). Fügt man Pyridin zu einer alkoh. Jod-Lösung, so erhält man die Verbindung $C_5H_5N + 4I$ (S. 189) (Prescott, Trowbridge, *Am. Soc.* 17, 865; vgl. Dafert, *M.* 4, 509). Pyridin liefert mit Jodtrichlorid in Wasser das Salz $C_5H_5N + HCl + ClI$ (Pictet, Krafft, *Bl.* [3] 7, 73; vgl. Dittmar, *B.* 18, 1613), mit Bromjod in Wasser oder Alkohol die Verbindung $C_5H_5N + BrI$ (S. 189) (Mouneyrat, *C. r.* 136, 1471). Pyridin wird von salpetriger Säure nicht verändert (Oechsner de Coninck, *Bl.* [2] 43, 180). Durch konz. Salpetersäure wird Pyridin nach 24-stdg. Kochen in geringem Maße nitriert (Friedl, *M.* 34 [1913], 766; vgl. Anderson, *A.* 105, 340). Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Pyridin entsteht zunächst ein weißes, krystallinisches Additionsprodukt; bei weiterer Einw. bildet sich eine schwarze Substanz, die bei der Zersetzung mit Wasser eine gelbe, amorphe Verbindung $C_{20}H_{16}O_8N_8$ (?) vom Zersetzungspunkt 234° abscheidet (Spencer, *Chem. N.* 87, 176). Bei längerem Kochen von Pyridin mit überschüssiger Natriumdisulfit-Lösung bildet sich die Verbindung $Na_3C_5H_8O_9NS_3$ (vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 2.4.6-Trioxy-piperidins; S. 211), die durch Alkalien in Ammoniak, Sulfit und Glutacondialdehyd gespalten wird (Bucherer, Schenkel, *B.* 41, 1346; Buch., D. R. P. 208638; *C.* 1909 I, 1679; *Frdl.* 9, 1102; vgl. Schen., *B.* 43 [1910], 2598). Pyridin wird durch längeres Kochen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat in Pyridin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 3378) übergeführt (O. Fischer, *B.* 15, 62; O. Fi., Renouf, *B.* 17, 763; Weidel, Murmann, *M.* 16, 750). Die Reaktion mit Chlorsulfonsäure oder ihrem Äthylester liefert „Anhydropyridinschwefelsäure" $C_5H_5N\langle{SO_2 \atop O}\rangle$ (S. 190) (Wagner, *B.* 19, 1157; vgl. Baumgarten, *B.* 59 [1926], 1166, 1977; 60 [1927], 1175 Anm. 3; Baum., Marggraff, *B.* 64 [1931], 1584 Anm.). Einw. von Sulfurylchlorid auf Pyridin: Baum., *B.* 60 [1927], 1174; vgl. Wag., *B.* 19, 1157. Bei der Behandlung von Pyridin mit Natrium und Einw. von feuchter Luft auf das entstandene Reaktionsprodukt wurde die Bildung von Dipyridyl-(4.4') (Syst. No. 3485), γ-[γ-Pyridyl]-piperidin (Isonicotin; Syst. No. 3470), einer Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$(?) (Dipyridin; S. 210), Ameisensäure und anderer Produkte beobachtet (Weidel, Russo, *M.* 3, 851; vgl. Anderson, *A.* 154, 271, 273; Ramsay, *Philos. Mag.* [5] 6, 28, 35; *J.* 1878, 439; Oechsner de Coninck, *Bl.* [2] 43, 178; vgl. hierzu Emmert, *B.* 50 [1917], 31; Em., Buchert, *B.* 54 [1921], 204; Smith, *Am. Soc.* 46 [1924], 414; 53 [1931], 278, 282). Zur Einw. von Kalium auf Pyridin vgl. Weidel, Russo; Oe. de C.; Em., *B.* 49, 1061.

Einw. von organischen Reagenzien. Beim Leiten von Pyridin mit Äthylen durch ein glühendes Rohr entsteht in geringer Menge 2-Vinyl-pyridin (A. Ladenburg, *B.* 20, 1643). Pyridin verbindet sich leicht mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden Alkylpyridinium-Salzen, s. S. 213. Geschwindigkeit der Anlagerung von Methylbromid und von Allylbromid in Benzol bei 100°: Menschutkin, Ж. 34, 411; *C.* 1902 II, 86. Erhitzt man Pyridin mit Äthyljodid im Rohr auf ca. 320°, so erhält man neben anderen Produkten 2-Äthyl-, 4-Äthyl- und 2.4-Diäthyl-pyridin (A. Ladenburg, *A.* 247, 14), sehr geringe Mengen 3-Äthyl-pyridin (Tschitschibabin, *B.* 36, 2711) und eine Verbindung $C_{13}H_{13}N$ (vielleicht Tetravinylpyridin; S. 211) (Karau, *B.* 25, 2776). Beim Erhitzen mit n-Butyljodid, sek.-Butyljodid oder Isobutyljodid im Rohr auf 120—130° entstehen die entsprechenden Pyridin-jodbutylate (Lippert, *A.* 276, 182, 183, 184). Pyridin liefert beim Erwärmen mit Methylenjodid in Alkohol N.N'-Methylen-bis-pyridiniumjodid (S. 223) (Baer, Prescott, *Am. Soc.* 18, 988), beim Erhitzen mit Äthylenbromid in Alkohol im Rohr auf 100° N.N'-Äthylen-bis-pyridiniumbromid (S. 228) (Davidson, *A.* 121, 254; *Soc.* 14, 162; vgl. Flintermann, Pres., *Am. Soc.* 18, 32; Baer, Pres., *Am. Soc.* 18, 989). Erhitzt man Pyridin 10 Stdn. mit Äthylenjodid und absol. Alkohol im Rohr auf 310—320°, so erhält man 2- und 4-Äthyl-pyridin (A. Lad., *B.* 32, 42, 46).

Pyridin liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (VONGERICHTEN, *B.* **32**, 2571; SPIEGEL, *B.* **32**, 2834; ZINCKE, *A.* **330**, 361; ZIN., HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 296; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 118390; *C.* **1901** I, 603; *Frdl.* **6**, 749). Bei der Einw. von Pyridin auf 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von etwas Wasser unter Kühlung entsteht N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid (S. 228); in der Wärme bildet sich daneben noch das betainartige Anhydrid des N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 220) (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] **82**, 2, 7, 9; vgl. REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] **73**, 269). Pyridin liefert mit Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Pyridin-chlorbenzylat (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1504; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 253 Anm.); beim Erhitzen auf 250—270° entstehen neben Toluol und Stilben 2- und 4-Benzyl-pyridin (Syst. No. 3083) (TSCHI., Ж. **33**, 253; **34**, 130; *C.* **1901** II, 127; **1902** I, 1301), geringe Mengen 3-Benzyl-pyridin (Syst. No. 3083) (TSCHI., *B.* **36**, 2709) und nicht näher beschriebene Dibenzylpyridine(?) (DECKER, *B.* **38**, 2497). Pyridin läßt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Triphenylbrommethan (TSCHI., Ж. **34**, 138; *C.* **1902** I, 1301) und Triphenylchlormethan, mit letzterem in Gegenwart von Äthylacetat (NORRIS, CULVER, *Am.* **29**, 134; vgl. TSCHI., Ж. **34**, 139; *C.* **1902** I, 1301), zu den entsprechenden N-Triphenylcarbin-pyridiniumsalzen kombinieren; beim Erhitzen von Pyridin mit Triphenylchlormethan oder Triphenylbrommethan im Rohr wurde Triphenylmethan erhalten (TSCHI., Ж. **34**, 139; *C.* **1902** I, 1302).

Pyridin liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff im Rohr auf 230° Pyridin-chlormethylat (OSTERMAYER, *B.* **18**, 591). Bei der Destillation eines Gemisches von Pyridin und Äthylalkohol über auf 270—280° erhitzten Zinkstaub bilden sich geringe Mengen 2-Äthyl-pyridin und 2.4-Diäthyl-pyridin (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2570). Beim Erhitzen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol mit überschüssigem Pyridin auf 100° entsteht das betainartige Anhydrid des N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 220) (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] **82**, 3, 9). Verbindung mit Pikrinsäure s. S. 208. Pyridin liefert mit Triphenylcarbinol die Verbindung $C_5H_5N + C_{19}H_{16}O$ (S. 208) (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 138; *B.* **35**, 4007). — Pyridin gibt mit Hydrochinon die additionelle Verbindung $C_5H_5N + C_6H_6O_2$ (S. 208) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1208). Versetzt man eine Lösung von Hydrochinon in alkoh. Pyridin mit pulverisiertem Jod, so erhält man die Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$ (F: 254°) (S. 211) (ORTOLEVA, DI STEFANO, *G.* **31** II, 261); eine isomere Verbindung (F: 243° bis 245°) (S. 211) wird bei Anwendung von Brenzcatechin erhalten (OR., *G.* **32** I, 449).

Einw. von Formaldehyd auf Pyridin: FORMÁNEK, *B.* **38**, 944. Pyridin verbindet sich mit 2 Mol Dimethylketen in Äther zu einem öligen Reaktionsprodukt, das beim Behandeln mit verd. Salzsäure α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-pyridyl-(2)]-isobuttersäure (Syst. No. 3246) liefert (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **40**, 1152; vgl. STAU., KLE., KOBER, *A.* **374** [1910], 5, 23). — Gibt mit 0,5 Mol Diacetyldioxim eine additionelle Verbindung (S. 208) (PETRENKO-KRITSCHENKO, KASANEZKI, Ж. **32**, 290; *B.* **33**, 856). Bei der Einw. von Chinon auf Pyridin in Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NCl$ (S. 211); analoge Verbindungen werden bei Gegenwart von HBr, HI oder HNO_3 erhalten (ORTOLEVA, DI STEFANO, *G.* **31** II, 262, 264; OR., *G.* **33** I, 166). Einw. von Pyridin auf Chloranil in Alkohol: IMBERT, *Bl.* [3] **19**, 1008. Beim Erwärmen von Pyridin mit Chloranil in Essigester-Lösung bildet sich die Verbindung $C_{11}H_5O_2NCl_2$ (S. 212); analog verläuft die Reaktion mit Bromanil (IM., *C. r.* **133**, 162, 164, 937). Beim Behandeln von Oxalyl-bis-[ω.ω-dibrom-acetophenon] mit feuchtem Pyridin entsteht N.N'-Methylen-bis-pyridiniumbromid (WIDMANN, VIRGIN, *B.* **42**, 2805; *C.* **1910** I, 1026).

Acetylchlorid wird von Pyridin in Dehydracetsäure übergeführt (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **19**, 75; vgl. MINUNNI, *G.* **22** II, 213; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 410; *C.* **1901** II, 544; WEDEKIND, *B.* **34**, 2070; *A.* **318**, 103; **323**, 248; VORLÄNDER, *A.* **320**, 105; WOLFFENSTEIN, ROLLE, *B.* **41**, 735). Verhalten gegen Acetylnitrat: PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165. Chloressigsäure verbindet sich mit 1 Mol Pyridin beim Erhitzen auf dem Wasserbad zu salzsaurem Pyridinbetain (S. 226) (VONGERICHTEN, *B.* **15**, 1251; vgl. KRÜGER, *B.* **23**, 2609; *J. pr.* [2] **43**, 287, 292); in Gegenwart von überschüssigem Pyridin (KRÜGER, *J. pr.* [2] **43**, 290) oder Alkohol (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 322) erhält man basisch salzsaures Pyridinbetain; mit Dichloressigsäure in absol. Alkohol und mit Trichloressigsäure gibt Pyridin dagegen dichloressigsaures bzw. trichloressigsaures Pyridin (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 310, 311, 312, 319). Verhalten von Pyridin gegen Benzoylchlorid: MINUNNI, *G.* **22** II, 214; TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 404, 409; *C.* **1901** II, 543; WEDEKIND, *B.* **34**, 2070; *A.* **318**, 103; FREUNDLER, *C. r.* **136**, 1555; *Bl.* [3] **31**, 616; REISSERT, *B.* **38**, 3419, 3434. Beim Leiten von Schwefeldioxyd über ein gekühltes Gemisch von Pyridin und Benzoylchlorid bilden sich die Verbindungen $C_{28}H_{16}O_4N_4S_4$ (S. 212) und $C_{11}H_{10}N_2S$ (S. 212); dieselben Verbindungen entstehen neben Benzoesäureanhydrid beim Kochen von Pyridin mit Benzoylchlorid und wasserfreiem Natriumsulfit sowie neben Benzoesäureanhydrid und Dibenzoyldisulfid bei der Reaktion von Pyridin mit Benzoylchlorid und hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (BINZ, MARX, *B.* **40**, 3855). Pyridin liefert mit Benzoylchlorid und Acetophenon bei 6—7-wöchiger Einw. eine Verbindung

$C_{20}H_{17}O_2N$ (S. 212); beim Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man neben anderen Produkten salzsaures Pyridin und vermutlich das Benzoat der Enolform des Acetophenons (CLAISEN, HAASE, *B.* **36**, 3675, 3676). Reaktion von Pyridin mit Benzoylchlorid und Cyankalium: REISSERT, *B.* **38**, 3434. — Bei Zusatz von Jod zu einer Lösung von Malonsäure in Pyridin entsteht das basische Hydrojodid des Pyridinbetains (ORTOLEVA, *R. A. L.* [5] **9** I, 214, 216). Pyridin reagiert mit d-Chlorbernsteinsäure in wäßriger oder methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur unter Bildung der linksdrehenden Form des betainartigen Anhydrids des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 227); in analoger Weise entsteht mit l-Brombernsteinsäure die rechtsdrehende, mit dl-Brombernsteinsäure die inaktive Form derselben Verbindung (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011, 1012; *Ж.* **41**, 1579; *B.* **43** [1910], 2636; LUTZ, KLEIN, JIRGENSON, *A.* **505** [1933], 307; vgl. DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 908). Beim Erwärmen der hochschmelzenden α.α′-Dibrom-bernsteinsäure mit Pyridin entsteht das betainartige Anhydrid des N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds, neben anderen Produkten (DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 914; PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43** [1910], 2926; PFEI., *B.* **47** [1914], 1591; **48** [1915], 1057). — Pyridin liefert mit Chlorameisensäurealkylestern Additionsprodukte (v. HEYDEN, D. R. P. 116386; *C.* **1901** I, 287; *Frdl.* **6**, 1160), die bei Einw. von Wasser neutrale Kohlensäureester liefern (BAYER & Co., D. R. P. 118566; *C.* **1901** I, 712; *Frdl.* **6**, 1163) und bei Einw. von Benzoesäure Benzoylkohlensäurealkylester geben (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347; *Frdl.* **6**, 146). Pyridin addiert Phosgen unter Bildung der Verbindung $2C_5H_5N + COCl_2$ (S. 208) (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 828); dieselbe Verbindung entsteht auch aus Pyridin und Kohlensäure-bistrichlormethylester, Chlorameisensäuretrichlormethylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460; *Frdl.* **5**, 730) oder Chlorameisensäurephenylester (MOREL). Bei der Einw. von Pyridin auf Bromcyan in Äther in Gegenwart von Anilin entsteht das Hydrobromid des Glutacondialdehyd-dianils (Bd. XII, S. 204); analog verläuft die Reaktion in Gegenwart von anderen primären aromatischen Aminen (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 105; **70**, 19; D. R. P. 155782; *C.* **1904** II, 1557; *Frdl.* **7**, 330; vgl. ZINKE, *A.* **333**, 340). Aus Pyridin, Bromcyan und Methylanilin in Äther bildet sich 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-brommethylat (Bd. XII, S. 555) (KÖNIG). Pyridin reagiert mit γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von etwas Wasser unter Bildung des betainartigen Anhydrids des N-[β-Oxy-γ-carbäthoxy-γ-cyan-allyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 228) (BENARY, *B.* **41**, 2410).

Beim Erwärmen von Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid und 2.4-Dinitro-naphthol-(1) auf 80° entsteht N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridinium-p-toluolsulfonat (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3934).

Pyridin bildet mit Diphenylcarbamidsäurechlorid die Verbindung $C_5H_5N + C_{13}H_{10}ONCl$ (S. 209) (HERZOG, *B.* **40**, 1832). — Bei der Einw. von Jod auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Pyridin und Alkohol auf dem Wasserbad entsteht neben anderen Produkten das Hydrojodid der Base der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3812) (ORTOLEVA, *G.* **33** II, 51; **36** I, 473; **37** II, 72; *R. A. L.* [5] **16** I, 875). Bei der Einw. von festem Benzoldiazoniumchlorid auf Pyridin entstehen 2-Phenyl-pyridin (Syst. No. 3083) und wenig 4-Phenyl-pyridin (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2003; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 1373). Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] gibt mit Pyridin in Eisessig in Gegenwart von etwas Acetylchlorid ein Gemisch von 2-[4-Nitro-phenyl]-pyridin (KÜHLING, *B.* **28**, 527; **29**, 165), 3- und 4-[4-Nitro-phenyl]-pyridin (FORSYTH, PYMAN, *Soc.* **1926**, 2914, 2915). Ein Gemisch von [4-Nitro-phenyl]-pyridinen entsteht auch bei der Einw. von Pyridin auf Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 274, 279; vgl. FOR., PY., *Soc.* **1926**, 2915).

Pyridin verbindet sich mit Diäthylzinndichlorid zu der Verbindung $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnCl_2$ (S. 209) (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 93). Bei der Einw. von Acetylenmagnesiumbromid (Bd. I, S. 242) auf Pyridin in Äther entsteht die Verbindung $C_5H_5N + HC{:}C \cdot MgBr + O(C_2H_5)_2$ (S. 209) (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 189; *G.* **34** II, 431; **38** I, 628). Mit Methylmagnesiumjodid in Äther bildet sich die Verbindung $2C_5H_5N + CH_3 \cdot MgI + O(C_2H_5)_2$, mit Äthylmagnesiumjodid und Nitrobenzol die Verbindung $C_5H_5N + C_2H_5 \cdot MgI + C_6H_5 \cdot NO_2$, mit Phenylmagnesiumbromid und Äther die Verbindung $2C_5H_5N + C_6H_5 \cdot MgBr + O(C_2H_5)_2$ (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 101, 105, 221; *G.* **34** II, 422, 426, 438).

Versetzt man eine Lösung von Dehydracetsäure in Pyridin und Alkohol mit Jod, so erhält man die Verbindungen $C_{13}H_{14}O_4NI$ (S. 213) und $C_{16}H_{14}O_8$ (Bd. XVII, S. 562) (ORTOLEVA, VASSALLO, *G.* **34** I, 342). — Pyridin fällt Tannin nur in wäßr. Lösung (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **124**, 506, 562; vgl. BRAEUTIGAM, *C.* **1902** II, 466).

Über die polymerisierende Wirkung von Pyridin auf Chloral vgl. GÄRTNER, D. R. P. 165984; *C.* **1906** I, 513; *Frdl.* **8**, 1127; BÖESEKEN, SCHIMMEL, *R.* **32** [1913], 112. Polymerisation von Keten durch Pyridin, wobei neben Harz Dehydracetsäure entsteht: STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 597, 598. Überführung von Phenylisocyanat in Diphenyldiisocyanat $C_6H_5 \cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) durch Kochen mit Pyridin: SNAPE, *Soc.* **49**, 254.

Einfluß von Pyridin auf die Kondensation von Campher mit Säureestern in Gegenwart von Natrium und auf die Bildung von Organomagnesiumverbindungen: TINGLE, GORSLINE, *Am.* **37**, 491, 493; **40**, 71, 75.

Physiologische Wirkung.

Pyridin wird nach Verfütterung an Hunde (HIS, *Ar. Pth.* **22**, 254; *J. Th.* **1887**, 81; R. COHN, *H.* **18**, 116; *B.* **27**, 2906; ABDERHALDEN, BRAHM, SCHITTENHELM, *H.* **59**, 33; vgl. AB., BR., *H.* **62**, 133) und Hühner (HOSHIAI, *H.* **62**, 118) als N-Methyl-pyridiniumsalz im Harn ausgeschieden. Über toxische Wirkung von Pyridin vgl. DIXON in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 691; WOLFFENSTEIN, Die Pflanzenalkaloide, 3. Aufl. [Berlin 1922], S. 19; FLURY, ZERNIK in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, 4. Abt., Tl. 7B [Berlin-Wien 1928], S. 1388; BRAEUTIGAM, *C.* **1902** II, 466. Über bactericide Eigenschaften vgl. CZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 566; BRAEUTIGAM.

Verwendung.

In der Technik wird Pyridin im Gemisch mit seinen Homologen zur Denaturierung von Spiritus benutzt (vgl. H. EMDE in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 8 [Berlin-Wien 1931], S. 576). Verwendung zur Reinigung von Roh-Anthracen: Chem. Fabrik-Akt.-Ges., Hamburg, D. R. P. 42053; *Frdl.* **1**, 305; zur Reinigung von künstlichem Indigo: Höchster Farbw., D. R. P. 134139; *C.* **1902** II, 776; *Frdl.* **6**, 589. Verwendung als Desinfektions- und Konservierungsmittel: Berliner Holzkomptoir, D. R. P. 116358, 116359, 116360; *C.* **1901** I, 79. Über Verwendung von Pyridin beim Reifungsprozeß photographischer Emulsionen vgl. WITT, D. R. P. 151752; *C.* **1904** II, 275.

Analytisches.

Nachweis von Pyridin durch Erwärmen mit einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Natronlauge (Auftreten einer rotvioletten Färbung infolge Bildung von Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil]): VONGERICHTEN, *B.* **32**, 2571. Nachweis durch Entwicklung stechend riechender Dämpfe beim Erhitzen von Pyridinjodmethylat mit festem Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (Bildung von 1-Methyl-1.2-dihydro-pyridin): A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1498; **17**, 1908. Nachweis von Pyridin im denaturierten Spiritus: J. DEHNICKE, Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie [Halle 1928], S. 178; LANG, *B.* **21**, 1580; LOOCK, *Z. öffentl. Ch.* **4** [1898], 316; HERRFELD, *Z. öffentl. Ch.* **4** [1898], 389; RÜDIGER, *Chem. Ind.* **23**, 25. Über Fällungen mit Metallsalzen s. z. B. LANG, *B.* **21**, 1578; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **43**, 177. Titrimetrische *Bestimmung* von Pyridin mit Normalsäure unter Anwendung von Eisenchlorid als Indicator: SCHULZE, *B.* **20**, 3391; vgl. dagegen SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 3. Titration mit Methylorange als Indicator: LANG, *B.* **21**, 1579; ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022; vgl. ARNDT, NACHTWEY, *B.* **59** [1926], 453 Anm. 11; mit Patentblau V: MILBAUER, STANĚK, *Fr.* **43**, 217. Gewichtsanalytische Bestimmung in Form des Chloroaurats $C_5H_5N + HCl + AuCl_3$: FRANÇOIS, *C. r.* **137**, 324. Bestimmung von Pyridin neben Ammoniak: KINZEL, *P. C. H.* **31**, 239; PENNOCK, MORTON, *Am. Soc.* **24**, 385; MILBAUER, STANĚK, *Fr.* **43**, 216; HOUGHTON, *J. ind. eng. Chem.* **1**, 698; *C.* **1910** I, 1294.

Salze und additionelle Verbindungen des Pyridins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_5H_5N + 2Br$. Vgl. dazu TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 562. — $C_5H_5N + 4Br$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Pyridin in Chloroform mit Bromdampf (T., D., *Am. Soc.* **19**, 562). Dunkelrote Nadeln. F: 58,5°. Gibt an der Luft Brom ab. — $C_5H_5N + 2I$. *B.* Scheidet sich bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Jod in Pyridin aus (WAENTIG, *Ph. Ch.* **68**, 546). Gelb, anscheinend amorph. Zerfällt beim Trocknen an der Luft oder im Vakuum. — $C_5H_5N + 4I$. *B.* Durch Zufügen von Pyridin zu alkoh. Jod-Lösung (PRESCOTT, TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **17**, 865). Dunkelgrün glänzende Krystalle. F: 85°. Ziemlich unbeständig. — $C_5H_5N + ClI$. *B.* Aus dem Salz $C_5H_5N + HCl + ClI$ (S. 190) durch Einw. von Natronlauge (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] **7**, 73) oder durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (SELL, DOOTSON, *Soc.* **75**, 979 Anm.). Krystalle. F: 132° (P., K.), 132—133° (S., D.). Unlöslich in Wasser (P., K.). — $C_5H_5N + BrI$. *B.* Aus Pyridin und Bromjod in wäßriger oder alkoholischer Lösung (MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 1471). Goldgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 115—117°. Gibt mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak eine schwarze, explosive Substanz von der Zusammensetzung $C_5H_7N_2I$.

$C_5H_5N + HCl$. Schuppen (aus absol. Alkohol) (TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 568), Tafeln (aus Alkohol) (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 385). F: 82° (T., DIE.). Destilliert unzersetzt bei 218—219° (unkorr.) (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 444). Löslich in Wasser, Alkohol und

Chloroform; wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt (T., DIE.). Hydrolyse von Pyridinhydrochlorid (auf Grund der Färbung von Methylorange bestimmt): VELEY, *Soc.* **93**, 2137. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335. — $C_5H_5N + HCl + ClI$. *B.* Aus Pyridin und Jodtrichlorid in Wasser (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] **7**, 73; vgl. DITTMAR, *B.* **18**, 1613). Bei der Chlorierung von Pyridinhydrochlorid in Gegenwart von Jod (SELL, DOOTSON, *Soc.* **75**, 979 Anm.). Gelbe Nadeln oder Tafeln. F: 180° (P., K.; S., Doo.). Gibt bei der Behandlung mit Natronlauge (P., K.) oder beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (S., Doo.) die Verbindung $C_5H_5N + ClI$ (S. 189). — $C_5H_5N + HCl + ICl_2$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von Pyridinhydrojodid mit Chlor (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 560). Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. — $C_5H_5N + 2HCl$. Prismen. E: 46,7° (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 390). Raucht an der Luft. Zersetzt sich von 55° an. Wird aus alkoh. Lösungen durch absoluten Äther teils als Öl, teils in Form von Nadeln gefällt. — $C_5H_5N + HBr$. Schuppen. F: 200° (Zers.) (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 562). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_5H_5N + HBr + Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Pyridinhydrobromid in Wasser (Präparat a) oder auf Pyridinhydrochlorid in Chloroform (Präparat b) (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 565, 570). Präparat a): orangefarbene Krystalle (aus Alkohol); F: 93°. Präparat b): goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 88°. — $2C_5H_5N + 2HBr + 3Br$. *B.* Aus Pyridinhydrobromid und Brom in wäßr. Lösung (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 564). Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. — $C_5H_5N + HBr + 2Br + 2H_2O$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Pyridinhydrochlorid in wäßr. Lösung und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 569). Orangegelbe Krystalle. F: 118—120°. — $C_5H_5N + HBr + BrI$ s. unten. — $2C_5H_5N + HBr + 4Br$(?). Vielleicht identisch mit der Verbindung $2C_5H_5N + 2HBr + 3Br$ (s. o.) (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 564). *B.* Durch Einw. von Brom auf Pyridin in wäßr. Lösung und Behandlung des zunächst entstehenden unbeständigen Additionsprodukts mit absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder mit siedendem Chloroform (GRIMAUX, *Bl.* [2] **38**, 127). Rote Tafeln. F: 125—126° (G.), 126° (ROSENHEIM, MAASS, *Z. a. Ch.* **18**, 336). Löslich in Wasser (G.). Zersetzt sich etwas beim Trocknen (G.). Gibt bei Behandlung mit Alkalien oder Schwefelwasserstoff Pyridin (G.). — $C_5H_5N + HI$. Krystalle (T., *Am. Soc.* **19**, 327). — $C_5H_5N + HI + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei ca. 268° (T.). — $C_5H_5N + HI + 2Br$ oder $C_5H_5N + HBr + BrI$. *B.* Aus Pyridinhydrojodid und Brom in wäßr. Lösung (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 558). Rötlichbraune Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 172—175°. Ein Salz der gleichen Zusammensetzung, über dessen Eigenschaften keine Angaben gemacht werden, erhielt MOUNEYRAT (*C. r.* **136**, 1471) aus der Verbindung $C_5H_5N + BrI$ (S. 189) und Bromwasserstoffsäure. — $C_5H_5N + HI + I$. *B.* Aus Pyridinhydrojodid und Jod in wäßriger oder alkoholischer Lösung (T., *Am. Soc.* **19**, 326; vgl. WEINLAND, STORZ, *Z. a. Ch.* **54**, 227). Braune Nadeln oder Tafeln. F: 188—192°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (T.). — $C_5H_5N + HI + 4I$. a) Präparat von Dafert. *B.* Durch Zufügen von Jod-Kaliumjodid-Lösung zu einer schwefelsauren Lösung von Pyridin (DAFERT, *M.* **4**, 508). Grünes Krystallpulver. F: 89°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwer in Äther. b) Präparat von Trowbridge. *B.* Durch Zufügen von Pyridin zu einer warmen Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure (TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **19**, 328). Braunschwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 78—82°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_5H_5N + HI + 6I$. *B.* Durch Einw. von überschüssiger alkoholischer Jod-Lösung auf Pyridinhydrojodid (T., *Am. Soc.* **19**, 328) oder auf Pyridinhydrochlorid (T., DIE., *Am. Soc.* **19**, 569). Grüne Schuppen (aus Alkohol). F: 63—64° (T.), 71° (T., DIE.). — $C_5H_5N + IF_2O(OH)$. *B.* Aus dem Salz $C_5H_5N + IF_3(OH)_2$ beim Verdunsten einer wäßr. Lösung über Schwefelsäure (WEINLAND, REISCHLE, *Z. a. Ch.* **60**, 168). Nadeln. — $C_5H_5N + IF_2O(OH) + IOF_2 + H_2O$. *B.* Aus dem Salz $C_5H_5N + IF_3(OH)_2$ und 1 Mol Jodsäure in Eisessig-Fluorwasserstoff (W., R.). Nadeln. — $C_5H_5N + IF_3(OH)_2$. *B.* Aus je 1 Mol Pyridin und Jodsäure in einer Lösung von Flußsäure in Alkohol oder Eisessig (W., R.). Nadeln. — $C_5H_5N + IF_4(OH) + IOF_3$. *B.* Aus 1 Mol Pyridin und 2 Mol Jodsäure in starker alkoh. Flußsäure (W., R.). Nadeln. — $C_5H_5N + SO_3$. Gelbe, sehr zerfließliche Blättchen (ANDRÉ, *C. r.* **130**, 1714). Zersetzt sich leicht. — $C_5H_5N + H_2SO_4$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol) (ANDERSON, *A.* **105**, 338; PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 385). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich, unlöslich in Äther (ANDERSON). — „Anhydropyridinschwefelsäure" $C_5H_5O_3NS = C_5H_5N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{O}$ bezw. $C_5H_5\overset{+}{N}\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$ [1]). *B.* Aus Pyridin und Chlorsulfonsäure (WAGNER, *B.* **19**, 1157). Krystallinisch. F: 155°. Gibt mit Wasser Pyridinsulfat und Schwefelsäure, mit Alkohol Pyridinsulfat und Äthylschwefelsäure. Liefert mit Anilin das Anilinsalz der Phenylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 579). — $2C_5H_5N + H_2S_2O_5$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches aus gleichen Teilen Pyridin und Wasser mit Schwefeldioxyd

[1]) Die Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BAUMGARTEN (*B.* **59** [1926], 1166, 1977) und BAU., MARGGRAFF (*B.* **64** [1931], S. 1584 Anm.) näher untersucht.

und Schwefelwasserstoff (ANDRÉ, C. r. 130, 1716). Zerfließliche Krystalle. F: ca. 105° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_5N + H_2S_4O_6$. B. Durch Sättigen von Pyridin mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff (ANDRÉ, C. r. 130, 1715). Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Tetragonal (WYROUBOFF, C. r. 130, 1715 Anm. 2). F: ca. 135° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_5N + HCrO_5$. B. Aus Chromtrioxyd, Wasserstoffperoxyd und Pyridin in wäßr. Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (HOFMANN, HIENDLMAIER, B. 38, 3066; RIESENFELD, B. 38, 3381; vgl. WIEDE, B. 30, 2183). Blaue Nadeln. Explodiert in trocknem Zustand heftig durch Reibung, Temperaturerhöhung oder Berührung mit Schwefelsäure (Ho., HIE.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther und Eisessig mit blauer Farbe (Ho., HIE.). Aus der Eisessig-Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein rotbraunes Pulver ab (Ho., HIE.). — $C_5H_5N + 3H_2MoO_4$. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (PINCUSSOHN, Z. a. Ch. 14, 395). — $C_5H_5N + 2H_2WO_4$. Mikrokrystallinisch. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser (P.). — $C_5H_5N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol) (ANDERSON, A. 105, 337; PINCUSSOHN, Z. a. Ch. 14, 385). Sublimierbar; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (A.). — $C_5H_5N + 2H_3PO_4 + H_2O$. Amorph (P., Z. a. Ch. 14, 394).

Verbindungen des Pyridins mit Metallsalzen und ähnlichen Verbindungen und mit komplexen Säuren.

Vorbemerkung. Die Verbindungen sind auf Grund der nachfolgenden Elementenliste (vgl. a. Bd. I, S. 33) angeordnet: Li, Na; Cu, Ag, Au; Be, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg; Al, In, Tl, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm; Si, Ti, Zr, Th; Sn, Pb; V, Nb, Ta; Sb, Bi; Se, Te; Cr, Mo, W, U; Mn; Fe, Co, Ni; Rh, Pd; Ir, Pt. Verbindungen, die mehrere Metalle enthalten, sind beim systematisch spätesten Metall zu finden; wenn hiervon aus bestimmten Gründen abgewichen ist, ist an der systematischen Stelle ein Hinweis gebracht. Die Verbindungen eines jeden Metalls sind in erster Linie nach der Wertigkeit des Metalls eingeordnet, also z. B. Verbindungen mit Cuprosalzen vor Verbindungen mit Cuprisalzen; in zweiter Linie entscheidet bei rein additionell geschriebenen Verbindungen die Natur der Salzkomponente, d. h. Verbindungen mit Kupferchlorid sind vor Verbindungen mit Kupferbromid eingereiht; bei der Anordnung der als Komplexsalze formulierten Verbindungen entscheidet in zweiter Linie die Koordinationszahl des Zentralatoms und die Ladung des pyridinhaltigen Komplexes und erst in dritter Linie die Natur der weiteren im Komplex gebundenen Moleküle bezw. Radikale; z. B. werden die Salze $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]X_3$ vor den Salzen $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]X_2$ abgehandelt. Anfang und Ende größerer Komplexsalz-Reihen sind durch die Zeichen ● und ●● hervorgehoben. In den Formeln der Komplexsalze ist C_5H_5N durch die Abkürzung „Py" wiedergegeben.

Li *Na* $2C_5H_5N + LiCl$. Nadeln (v. LASZCZYNSKI, B. 27, 2288). — $C_5H_5N + 3NaHSO_3 + 2H_2O$. Vgl. die Verbindung $C_5H_8O_9NS_3Na_2 + 2H_2O$, S. 211.

Cu $3C_5H_5N + CuCl$. Grünlichgelbe Nadeln (LANG, B. 21, 1584). Verliert rasch Pyridin. Die konzentrierte wäßrige Lösung absorbiert Kohlenoxyd. — $2C_5H_5N + CuCl$. Grünlichgelbe Krystalle (LA., B. 21, 1583). — $2C_5H_5N + CuBr$. Gelbgrüne Krystalle (VARET, C. r. 124, 1156). Sehr leicht löslich in Pyridin. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $2C_5H_5N + CuI$. Gelbe Krystalle (V., C. r. 112, 391; Bl. [3] 5, 845). Leicht löslich in Pyridin. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $2C_5H_5N + CuCN$. Gelbe Blätter (V., C. r. 112, 391; Bl. [3] 5, 846). Leicht löslich in Pyridin. Zersetzt sich an der Luft. — $2C_5H_5N + CuSCN$. Gelbe Krystalle (GROSSMANN, B. 37, 561). Zersetzt sich an der Luft. — $3C_5H_5N + 2CuSCN$. Farblose Tafeln (LITTERSCHEID, Ar. 240, 76). Gibt leicht Pyridin ab und geht in das nachfolgende Salz über. — $C_5H_5N + CuSCN$. Grünliches Pulver (LI., Ar. 240, 76).

$2C_5H_5N + CuCl_2$. Grünlichblaue Nadeln (aus Alkohol) (LANG, B. 21, 1580). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol mit grüner Farbe. Zerfall in die Komponenten bei 100—160°: LANG, B. 21, 1585. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HCl + CuCl_2$. Dunkelgelbe Prismen (aus Wasser) (LANG, B. 21, 1581). — $3C_5H_5N + 2CuCl_2$. Bläulich (LACHOWICZ, M. 10, 890). Löslich in Alkohol. — $C_5H_5N + CuCl_2 + LiCl$. Blaue, sehr hygroskopische Prismen (CAMBI, G. 39 I, 365). Gibt leicht Pyridin ab. — $6C_5H_5N + CuBr_2$. Bildet nach VARET (Bl. [3] 5, 845) dunkelgrüne Krystalle, nach PFEIFFER, PIMMER (Z. a. Ch. 48, 109) eine blaue Krystallmasse. Beide Präparate geben an der Luft Pyridin ab und werden dabei hellgrün bezw. grün. — $2C_5H_5N + CuBr_2$. Grüne Nadeln. F: ca. 145° (Zers.) (PF., PI., Z. a. Ch. 48, 108). — $2C_5H_5N + 2HBr + CuBr_2$. Rotschwarze Nadeln (PF., PI., Z. a. Ch. 48, 110). Löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Wasser mit schwach grüner Farbe. — $2C_5H_5N + Cu(N_3)_2$. Braune Nadeln (DENNIS, ISHAM, Am. Soc. 29, 19). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Säuren. — $4C_5H_5N + CuSO_4$. Tiefblau,

amorph (Tombeck, *A. ch.* [7] **22**, 117). Pyridin-Dampfdruck zwischen 0° und 100°: T., *A. ch.* [7] **21**, 468. — $4C_5H_5N + CuSO_4 + 4H_2O$. Blaue Krystalle (T., *A. ch.* [7] **22**, 118; vgl. Jörgensen, *J. pr.* [2] **33**, 503). Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung. Verwittert an der Luft und wird grünblau (T.). — $2C_5H_5N + 2H_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$. Blaue Prismen (T., *A. ch.* [7] **22**, 119). Löslich in Wasser mit grünlichblauer Farbe; die Lösung in verd. Schwefelsäure ist farblos. — $3C_5H_5N + 2CuSO_4$. Hellblaues Pulver (Reitzenstein, *Z. a. Ch.* **18**, 288). — $C_5H_5N + CuSO_4$. Mattgrün (R., *Z. a. Ch.* **18**, 289; vgl. a. Jörgensen, *J. pr.* [2] **33**, 503). Zerfall in die Komponenten bei 100—160°: Lang, *B.* **21**, 1585. — $C_5H_5N + CuSO_4 + 3H_2O$. Himmelblaue Nadeln (Lang, *B.* **21**, 1582). Löst sich in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe unter allmählicher Zersetzung. — $C_5H_5N + 2CuSO_4 + H_2O$(?). Dunkelblaues Krystallpulver (R., *Z. a. Ch.* **18**, 288). Wird an der Luft unter Aufnahme von Wasser blaugrün. — $C_5H_5N + H_2SO_4 + 3CuSO_4 + 18H_2O$. Blaue Krystalle (aus Alkohol) (Pincussohn, *Z. a. Ch.* **14**, 393). Sehr leicht löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + CuS_2O_6$. Blaue Tafeln (Jörgensen, *J. pr.* [2] **33**, 503). — $4C_5H_5N + CuCr_2O_7$ s. S. 199. — $4C_5H_5N + Cu(MnO_4)_2$ s. S. 200. — $6C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$. Kobaltblaue Krystalle (aus Pyridin) (Pfeiffer, Pimmer, *Z. a. Ch.* **48**, 104). Geht beim Aufbewahren oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol in $4C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$ über. — $6C_5H_5N + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue Krystalle (Pf., Pi., *Z. a. Ch.* **48**, 106). Wird an der Luft violett. — $4C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$. Pleochroitische Pyramiden (Grossmann, *B.* **37**, 1254), blauviolette Tafeln (aus Alkohol) (Pf., Pi., *Z. a. Ch.* **48**, 101). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit tiefblauer Farbe (Pf., Pi.). Verliert an der Luft Pyridin und nimmt eine hellere Färbung an (G.; Pf., Pi.). — $4C_5H_5N + Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$. Indigoblaue Prismen (Tombeck, *A. ch.* [7] **22**, 120). Verpufft bei mäßigem Erhitzen. Geht beim Aufbewahren in $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$ über. — $3C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$. Hellblaue Krystalle (aus absol. Alkohol) (Pf., Pi., *Z. a. Ch.* **48**, 103). Löslich in Wasser mit blauer Farbe. — $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$. Hellblaues Pulver. F: 155° (Pf., Pi., *Z. a. Ch.* **48**, 102). — $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln (Pf., Pi., *Z. a. Ch.* **48**, 105). — $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$. Hellblaues Pulver (T., *A. ch.* [7] **22**, 122). Löslich in Wasser mit blauer Farbe. — Verbindung mit Kupferformiat $4C_5H_5N + Cu(CHO_2)_2 + 4H_2O$. Indigoblaue Tafeln (T., *A. ch.* [7] **22**, 125). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Verbindungen mit Cupricuprocyanid. Litterscheid (*Ar.* **242**, 38) beschreibt die Verbindungen $5C_5H_5N + Cu_3(CN)_4$ (rostbrauner Niederschlag), $3C_5H_5N + Cu_3(CN)_4$ (grünes Pulver) und $2C_5H_5N + Cu_3(CN)_4$ (gelbbräunliches Pulver). — Verbindungen mit Kupferacetat: $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Blaue Krystalle (Foerster, *B.* **25**, 3421; T., *A. ch.* [7] **22**, 123). Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe (F.). Zersetzt sich an der Luft rasch (F.; T.). — $2C_5H_5N + 2C_2H_4O_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Tafeln (T., *A. ch.* [7] **22**, 124). Schwer löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe. Gibt an der Luft Essigsäure ab. — $C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Grüne Tafeln und Prismen (F., *B.* **25**, 3420). An der Luft oder im Vakuum über Schwefelsäure haltbar. — Verbindungen mit Kupferoxalat: $4C_5H_5N + CuC_2O_4 + 2H_2O$. Dunkelblaue Tafeln (T., *A. ch.* [7] **22**, 124). Geht an der Luft rasch in das nachfolgende Salz über. — $2C_5H_5N + CuC_2O_4$. Hellblaues Krystallpulver (Seubert, Rauter, *B.* **25**, 2825; T.). — Verbindung mit Kupferrhodanid $4C_5H_5N + Cu(SCN)_2$. Grüne Nadeln (Litterscheid, *Ar.* **240**, 75). Geht beim Aufbewahren oder beim Erwärmen mit Wasser in $2C_5H_5N + Cu(SCN)_2$ (hellgrünes Pulver) über. — Verbindung mit Kupfersalicylat $2C_5H_5N + Cu(C_7H_5O_3)_2$. Hellblaue Nadeln (Ley, Erler, *Z. a. Ch.* **56**, 420). Fast unlöslich in Wasser, löslich in wäßr. Pyridin mit tiefgrüner Farbe. — Verbindung mit dem Kupfersalz der 4-Oxy-benzoesäure $2C_5H_5N + Cu(C_7H_5O_3)_2$. Hellblauviolette Nadeln (Ley, E., *Z. a. Ch.* **56**, 421). Löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. — Verbindung mit dem Kupfersalz der Phenol-sulfonsäure-(2) $2C_5H_5N + CuC_6H_4O_4S + H_2O$. Olivgrüne Nadeln (Ley, E., *Z. a. Ch.* **56**, 416). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, löslich in konz. Ammoniak mit grüner Farbe. — Verbindung mit dem Kupfersalz der Phenol-sulfonsäure-(4) $4C_5H_5N + Cu(C_6H_5O_4S)_2$. Blaue Nadeln (Ley, E.). — Verbindung mit dem Kupfersalz der 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) $2C_5H_5N + Cu(OH)C_7H_7O_4S$ oder $2C_5H_5N + CuC_7H_6O_4S + H_2O$. Dunkelolivgrüne Nadeln (Ley, E., *Z. a. Ch.* **56**, 417). Schwer löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe. — Verbindung mit dem Kupfersalz der 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) $4C_5H_5N + Cu(C_7H_7O_4S)_2$. Dunkelblaue Nadeln (Ley, E., *Z. a. Ch.* **56**, 418).

Ag $2C_5H_5N + 2HCl + AgCl$. Krystallpulver (Renz, *B.* **35**, 1954). Löslich in Aceton. Wird durch Wasser, Alkohol oder Glycerin unter Abscheidung von Silberchlorid zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HBr + AgBr$. Krystallinisches Pulver (Wuth, *B.* **35**, 2419). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + AgBr$. Nadeln (Varet, *Bl.* [3] **5**, 847). Unbeständig. Löslich in kaltem Pyridin. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + AgI$. Gelbliche Nadeln (W.). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + AgI$. Blättchen oder Nadeln (V.). Ziemlich leicht löslich in Pyridin. Wird durch Wasser zersetzt. Verändert sich an der Luft. — Verbindung mit Silber-imidodisulfamid $C_5H_5N + AgN(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Krystalle. Sintert bei 98°; zersetzt sich bei höherer Temperatur (Ephraim, Michel, *B.* **42**, 3847). Leicht löslich in Wasser,

löslich in Methylalkohol. — $6C_5H_5N + AgN<{SO_2 \cdot NAg \atop SO_2 \cdot NAg}>SO_2$. Prismen (HANTZSCH, HOLL, *B.* **34**, 3443). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt das Pyridin erst bei längerem Erhitzen auf 140° vollständig ab. — $6C_5H_5N + Ag_2Cr_2O_7$ und $4C_5H_5N + Ag_2Cr_2O_7$ s. S. 199. — $5C_5H_5N + 2AgMnO_4$ und $2C_5H_5N + AgMnO_4$ s. S. 200. — Nach KAHLENBERG, BREWER (*J. phys. Chem.* **12** [1908], 287) treten im System Pyridin-Silbernitrat die Verbindungen $6C_5H_5N + AgNO_3$, $3C_5H_5N + AgNO_3$ und $2C_5H_5N + AgNO_3$ auf. – $3C_5H_5N + AgNO_3$. Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 502). Schwer löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren über Schwefelsäure in das nachfolgende Salz über. — $2C_5H_5N + AgNO_3$. Nadeln. F: 87° (J.; K., B.); schmilzt unscharf bei 63—65° (E., M., *B.* **42**, 3848). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J.). — $3C_5H_5N + 3HNO_3 + 5AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol) (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 388). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_5H_5N + AgCN$. Nadeln (VARET, *C. r.* **112**, 391; *Bl.* [3] **5**, 847). Schwer löslich in Pyridin. Zersetzt sich an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + AgSCN$. Nadeln (GROSSMANN, *B.* **37**, 561). Zersetzt sich an der Luft sowie beim Erhitzen mit Wasser.

Au $2C_5H_5N + AuCl_3$. Gelber Niederschlag (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 141 Anm.). Orangerote Krystalle (FRANÇOIS, *C. r.* **136**, 1558). Ist in trocknem Zustand an der Luft beständig (FR.). Geht bei 100° in $C_5H_5N + AuCl_3$ über (FR.). — $2C_5H_5N + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (FR., *C. r.* **136**, 1559). Geht bei 100° in $C_5H_5N + AuCl_3$ über. — $C_5H_5N + AuCl_3$. Blaßgelbe Tafeln (FR., *C. r.* **136**, 1558); citronengelbes Krystallpulver (aus absol. Alkohol) (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 109). F: 225° (R.). — $C_5H_5N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (ANDERSON, *A.* **105**, 339; FR., *C. r.* **136**, 1557). Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol), citronengelbe Krystalle (aus Wasser) (TROBRIDGE, *C.* **1909** I, 1761). F: 304° (FR.), 323° (aus Alkohol krystallisiert) bezw. 329° (aus Wasser krystallisiert); zersetzt sich dicht oberhalb des Schmelzpunkts (T.). Schwer löslich in heißem Wasser (LADENBURG, *A.* **247**, 5). Löslich in 60 Tln. siedendem Alkohol (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3227). Geht bei Einw. von Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in $C_5H_5N + AuCl_3$ über (FR.).

Be Ca Sr Ba Verbindung mit basischem Berylliumacetat $3C_5H_5N + Be_4O(C_2H_3O_2)_6$. Prismen (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **54**, 219). Leicht löslich in Wasser. Gibt beim Aufbewahren Pyridin ab. — $3C_5H_5N + CaCl_2$. Pulver (LANG, *B.* **21**, 1587). Verliert an der Luft sehr rasch Pyridin. — Verbindung mit dem Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure (Bd. I, S. 518) $2C_5H_5N + Ca(C_3H_7O_6P)_2$. Amorph; fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 687). — $C_5H_5N + HNO_3 + Sr(NO_3)_2$. Krystalle (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 390). An der Luft beständig. — $C_5H_5N + HCl + 3BaCl_2 + H_2O$. Krystalle (P., *Z. a. Ch.* **14**, 387). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

Zn $2C_5H_5N + ZnCl_2$. Nadeln (aus pyridinhaltigem Wasser), Prismen (aus Alkohol) (LANG, *B.* **21**, 1578; vgl. MONARI, *J.* **1884**, 629). Schwer löslich in kaltem Alkohol (L.). Zerfall in die Komponenten bei 100—160°: L., *B.* **21**, 1585. — $2C_5H_5N + ZnCl_2 + 2H_2O$. Säulen (aus Alkohol). Sintert bei 200° (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **9**, 516; vgl. DUBSKÝ, RABAS, *C.* **1929** II, 3018). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $2C_5H_5N + 2HCl + ZnCl_2$. Krystalle (LANG, *B.* **21**, 1580; TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 441). Triklin pinakoidal (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 657). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (LANG). — $2C_5H_5N + ZnBr_2$. Nadeln (VARET, *Bl.* [3] **5**, 844). Sehr leicht löslich in Pyridin. Gibt bei 110° kein Pyridin ab. — $2C_5H_5N + 2HBr + ZnBr_2$ (GROSSMANN, *B.* **37**, 568). Triklin pinakoidal (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 658). — $2C_5H_5N + ZnI_2$. Nadeln (V., *C. r.* **124**, 1156). — $2C_5H_5N + 2HI + ZnI_2$. Gelbe Säulen (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 372). — $2C_5H_5N + Zn(N_3)_2$. Krystalle (aus Pyridin) (DENNIS, ISHAM, *Am. Soc.* **29**, 21). Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Säuren. — $C_5H_5N + ZnSO_4$. Nadeln (DENIGÈS, *C. r.* **114**, 1018). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_5H_5N + 2H_2SO_4 + 3ZnSO_4 + 2H_2O$. Krystalle (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 392). Verwittert an der Luft. — $4C_5H_5N + ZnCr_2O_7$ s. S. 199. — $4C_5H_5N + Zn(MnO_4)_2$ s. S. 200. — $2C_5H_5N + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (GROSSMANN, *B.* **37**, 1255). Leicht löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + Zn(SCN)_2$. Prismatische Krystalle (G., *B.* **37**, 568). — $2C_5H_5N + Zn(SCN)_2$. Nadeln (aus Alkohol) (G., *B.* **37**, 568). — $2C_5H_5N + 2HSCN + Zn(SCN)_2$. Nadeln oder Säulen (EDINGER, D. R. P. 86148; *Frdl.* **4**, 1139; G., *B.* **37**, 568). F: 195° (E.). — Über Verbindungen mit Zinkacetat vgl. RENZ, *Z. a. Ch.* **32**, 310. — Verbindung mit Zinklactat $2C_5H_5N + Zn(C_3H_5O_3)_2$ (R., *Z. a. Ch.* **32**, 311).

Cd $2C_5H_5N + CdCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (LANG, *B.* **21**, 1584). Fast unlöslich in siedendem Alkohol. Zerfall in die Komponenten bei 100—160°: L. — $C_5H_5N + HCl + CdCl_2$ (GROSSMANN, *B.* **37**, 567). Rhombisch bipyramidal (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 657). — $6C_5H_5N + CdBr_2$. Krystalle (VARET, *C. r.* **112**, 390; *Bl.* [3] **5**, 843). Sehr schwer

löslich in Pyridin, löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung. — $2C_5H_5N + CdBr_2$. Nadeln (V., *C. r.* **124**, 1156). — $2C_5H_5N + 2HBr + CdBr_2 + 2H_2O$ (G., *B.* **37**, 567). Triklin pinakoidal (H., *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 658). — $2C_5H_5N + CdI_2$. Nadeln (MONARI, *J.* **1884**, 629; LANG, *B.* **21**, 1584). Pyridin-Dampfdruck zwischen 5° und 100°: TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 467. — $C_5H_5N + CdSO_4$. Nadeln (DENIGÈS, *C. r.* **114**, 1019). Sehr schwer löslich in Wasser. — $3C_5H_5N + CdSO_4 + 2H_2O$. Krystalle (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 285). Löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: R. — $4C_5H_5N + CdCr_2O_7$ s. S. 199. — $4C_5H_5N + Cd(MnO_4)_2$ s. S. 200. — $2C_5H_5N + Cd(NO_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln (GROSSMANN, *B.* **37**, 1254). — Verbindung mit Cadmiumacetat $3C_5H_5N + Cd(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **32**, 312). — Verbindung mit Cadmiumchloracetat $3C_5H_5N + Cd(C_2H_2O_2Cl)_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (R., *Z. a. Ch.* **32**, 313). — Verbindungen mit Cadmiumrhodanid: $4C_5H_5N + Cd(SCN)_2$. Prismen (GROSSMANN, *B.* **37**, 566). Verwittert an der Luft. — $2C_5H_5N + Cd(SCN)_2$. Mikroskopische Nadeln (G.). — $C_5H_5N + HSCN + Cd(SCN)_2$. Krystalle (G.).

Hg $2C_5H_5N + Hg(OH)_2$ (?). Nur in wäßr. Lösung bekannt; diese wird erhalten durch Umsetzung von $2C_5H_5N + HgSO_4$ mit $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$ oder durch längeres Kochen von wäßr. Pyridin-Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd (PESCI, *G.* **25** II, 424; **28** II, 470; *Z. a. Ch.* **15**, 228; vgl. dagegen STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 101). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Säuren Salze $2C_5H_5N + HgX_2$; beim Eindampfen erhält man Pyridin und Quecksilberoxyd (P.). — $2C_5H_5N + HgCl_2$. Nadeln (aus Pyridin). F: 108° (P., *G.* **25** II, 428; **28** II, 471; *Z. a. Ch.* **15**, 229), 103° (SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 9). Löslichkeit in Pyridin-Wasser-Gemischen bei 18,1°: STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 102. Geht beim Trocknen bei 35—40° (SCH.) oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (P.; SCH.) in $C_5H_5N + HgCl_2$ über. — $2C_5H_5N + 2HCl + HgCl_2$ (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 366). Triklin pinakoidal (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 658). — $C_5H_5N + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser) (LANG, *B.* **21**, 1586; SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 9). F: ca. 180° (P., *G.* **25** II, 429; **28** II, 471; *Z. a. Ch.* **15**, 229; SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser (P.), löslich in Alkohol und in verd. Säuren (SCH.). — $2C_5H_5N + 3HgCl_2$. Nadeln oder Prismen (P., *G.* **25** II, 429; **28** II, 471; *Z. a. Ch.* **15**, 229; vgl. MONARI, *J.* **1884**, 629). F: 194—195° (P.), 194—196° (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 314). — $C_5H_5N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 177—178° (LADENBURG, *A.* **247**, 5; vgl. M.), 176° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 488). — $2C_5H_5N + HgBr_2$. Krystalle (aus Alkohol) (GROOS, *Ar.* **228**, 76), Nadeln (SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 13). F: 127,5° (GROOS). Verwittert an der Luft (SCH.). Pyridin-Dampfdruck zwischen 78° und 137°: GROOS. — $2C_5H_5N + 2HBr + HgBr_2$ (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 366). Triklin pinakoidal (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 659). — $C_5H_5N + HCl + HgBr_2$. Prismatische Krystalle (GROSSMANN, HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 367). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_5H_5N + HgI_2$. Krystalle (GROOS, *Ar.* **228**, 74; FRANÇOIS, *C. r.* **137**, 1070; *C.* **1906** II, 494; SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 15). Ist dimorph (GROOS). F: 97° (GROOS), 112° (F., *C. r.* **140**, 861). Leicht löslich in Pyridin und absol. Alkohol (GROOS). Gibt leicht Pyridin ab (SCH.). Beständig gegen kalte 25%ige Natronlauge (F.). — $2C_5H_5N + 2HBr + HgI_2$. Gelbe Krystalle (GROSS., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 367). Löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + HgI_2$. Hellgelbe Nadeln (GROSS., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 366). Farblose Tafeln (F., *C. r.* **140**, 861). F: 159° (F.). Wird durch Wasser teilweise zersetzt (F.). — $3C_5H_5N + 3HCl + 2HgI_2$. Prismen (GROSS., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 367). — $C_5H_5N + HI + HgI_2$. Blaßgelbe Nadeln. F: 151° (F., *C. r.* **140**, 862). Wird durch Wasser teilweise zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + 3HgI_2$. Gelbe Krystalle. F: 101° (F.). — $C_5H_5N + 2HgI_2$. F: 102—103° (PRESCOTT, *Am.* **14**, 610). — $C_5H_5N + HI + 2HgI_2$. Goldgelbe Tafeln. F: 121° (F., *Cr.* **140**, 862). Wird durch Wasser teilweise zersetzt. — $2C_5H_5N + Hg(ClO_3)_2$. Nadeln (HOFMANN, *B.* **38**, 2003). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verpufft bei starkem Reiben oder Erhitzen lebhaft. — $2C_5H_5N + Hg(ClO_4)_2$. Spieße (Ho.). Löslich in Wasser. Wenig empfindlich gegen Reibung und Stoß, explodiert bei Berührung mit einer Flamme. — $2C_5H_5N + HgSO_4 + 4H_2O$. Prismen (PESCI, *G.* **25** II, 431; **28** II, 472; *Z. a. Ch.* **15**, 229). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt über konz. Schwefelsäure $2H_2O$ ab. — $2C_5H_5N + HgCr_2O_7$ s. S. 199. — $2C_5H_5N + Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (P., *G.* **25** II, 430; **28** II, 471; *Z. a. Ch.* **15**, 228). Leicht löslich in Pyridin und in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). Löslichkeit in Wasser und in Pyridin-Wasser-Gemischen bei 18,1°: STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 103. — $2C_5H_5N + Hg(CN)_2$. Krystalle (VARET, *Bl.* [3] **5**, 846; SCHROEDER, *Z. a. Ch.* **44**, 17; *J. pr.* [2] **77**, 269). Leicht löslich in Wasser (SCH.) und in Pyridin (V.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: SCH., *J. pr.* [2] **77**, 270. — $2C_5H_5N + 2HCl + 3Hg(CN)_2$. Prismatische Krystalle (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 367). — $C_5H_5N + HSCN + Hg(CN)_2$. Nadeln (G., *B.* **37**, 1260). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $C_5H_5N + Hg(SCN)_2$. Krystalle (G., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 364). — $C_5H_5N + HSCN + Hg(SCN)_2$. Krystallinisch (G., HÜ., Z. *a. Ch.* **46**, 365). — Verbindung mit 2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid $C_5H_5N + C_6H_3O_3NHg$ s. Bd. XVI, S. 960.

$4C_5H_5N + 4H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 392). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfließt an der Luft. — $3C_5H_5N + InCl_3$. Nadeln (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 101; *B.* **37**, 2111). F: 253°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $3C_5H_5N + 3HCl + InCl_3$. Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **36**, 101). — $2C_5H_5N + TlFCl_2$. Nadeln (GEWECKE, *A.* **366**, 233). Wird durch Wasser zersetzt. — $3C_5H_5N + TlCl_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 347; vgl. R., *B.* **35**, 1111). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther (M.). — $3C_5H_5N + 3HCl + TlCl_3$. Prismen (aus Wasser) (M., *Z. a. Ch.* **24**, 348). — $3C_5H_5N + 3HCl + 2TlCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 130—131° (R., *B.* **35**, 1112, 2769). — $C_5H_5N + HCl + TlCl_3$. Blättchen (aus Wasser) (M., *Z. a. Ch.* **24**, 348). — $3C_5H_5N + 3HBr + 2TlBr_3$. Gelbliche Nadeln. F: 174° (R., *B.* **35**, 2770). — $3C_5H_5N + 3HI + 2TlI_3$. Zinnoberrotes Krystallpulver (R., *B.* **35**, 1113). Leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe. — $C_5H_5N + TlI_3$. Dunkelorangerotes Krystallpulver (R., *B.* **35**, 1112). Leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe. — Verbindungen mit Thallioxalaten: $3C_5H_5N + TlH(C_2O_4)_2$. Amorph, ziemlich beständig (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **37**, 112). — $3C_5H_5N + H_2C_2O_4 + TlH(C_2O_4)_2$. Mikroskopische Blättchen (RA., ST., *B.* **35**, 4452; *Z. a. Ch.* **37**, 106). — $C_5H_5N + TlH(C_2O_4)_2$. Mikrokrystallinisch (RA., ST., *B.* **35**, 4451; *Z. a. Ch.* **37**, 104). — $3C_5H_5N + YCl_3$. Nadeln (MATIGNON, *A. ch.* [8] **8**, 437, 438). Verwittert rasch an der Luft. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2LaCl_3 + 2C_2H_5\cdot OH$. Sehr hygroskopisch (R. J. MEYER, KOSS, *B.* **35**, 2626). — $6C_5H_5N + 3H_2SO_4 + La_2(SO_4)_3 + 4H_2O$. Säulen (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 132). — $5C_5H_5N + 5HNO_3 + La(NO_3)_3 + H_2O$. Krystalle. F: 91,5° (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 127). — $C_5H_5N + HCl + CeCl_3 + 2C_2H_5\cdot OH$. Sehr hygroskopische Nadeln (MEY., KOSS, *B.* **35**, 2625). — $6C_5H_5N + 3H_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. Nadeln (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 132). Leicht löslich in Wasser. — $5C_5H_5N + 5HNO_3 + Ce(NO_3)_3 + H_2O$. Tafeln. F: 82,5° (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 127). Leicht löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + 4HNO_3 + 2Ce(NO_3)_3 + 7H_2O$. Rhombisch bipyramidal (WYROUBOFF, *Z. Kr.* **46**, 505; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 661). — $2C_5H_5N + 2HCl + CeCl_4$. Gelbe Blättchen (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **18**, 307). Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol. Wird durch Wasser unter Entwicklung von Chlor zersetzt. — $3C_5H_5N + 3HCl + PrCl_3 + xC_2H_5\cdot OH$. Gelb, sehr veränderlich (MEY., KOSS, *B.* **35**, 2624). — $2C_5H_5N + PrCl_3$. Grün, sehr unbeständig (MATIGNON, *A. ch.* [8] **8**, 395). — $3C_5H_5N + NdCl_3$. Krystalle (MA., *A. ch.* [8] **8**, 268). Verwittert rasch an der Luft. — $3C_5H_5N + 3HCl + NdCl_3$. Blaue Krystalle (MEY., KOSS, *B.* **35**, 2625). — $3C_5H_5N + SmCl_3$ (MA., *A. ch.* [8] **8**, 407).

Al
In
Tl usw.

$2C_5H_5N + SiF_4$. Amorph (COMEY, SMITH, *Am.* **10**, 294). Geht bei der Sublimation in die krystallinische, sehr zerfließliche Verbindung $3C_5H_5N + 2SiF_4$ über. — $2C_5H_5N + SiCl_4$. Amorphes Pulver (HARDEN, *Soc.* **51**, 47). Gibt an der Luft $SiCl_4$ ab. Wird durch Feuchtigkeit rasch zersetzt. — $2C_5H_5N + SiBr_4$. Amorphes Pulver (REYNOLDS, *Soc.* **95**, 513). Raucht an feuchter Luft. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + TiF_4$. Krystalle (RUFF, IPSEN, *B.* **36**, 1781). Zersetzt sich beim Erhitzen und bei Einw. von feuchter Luft. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Äther und Aceton. — $2C_5H_5N + 2HCl + TiCl_4$. Gelbe Krystalle (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **26**, 243). Zerfließt an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HBr + TiBr_4$. Dunkelrote, metallglänzende Krystalle (RO., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 248). Gibt beim Aufbewahren Bromwasserstoff ab. — $3C_5H_5N + 3HBr + TiOBr_2$. Gelbe Nadeln (RO., SCH., *Z. a. Ch.* **26**, 248). — $2C_5H_5N + H_2TiO(SCN)_4$. Violettrote Krystalle von blauschwarzer Oberflächenfarbe (RO., COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 169). — Salz der Oxytitandisalicylsäure $2C_5H_5N + TiO(C_7H_5O_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (RO., SCHNABEL, *B.* **38**, 2781). Wird durch Wasser zersetzt.

Si
Ti

$2C_5H_5N + ZrCl_4$. Flocken (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 834). Zerfällt an feuchter Luft. — $2C_5H_5N + 2HCl + ZrCl_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (ROSENHEIM, FRANK, *B.* **38**, 813). — $2C_5H_5N + ZrBr_4$. Braun (M., *Am. Soc.* **20**, 842). — $2C_5H_5N + 2HBr + ZrBr_4$. Sehr unbeständig (R., F., *B.* **38**, 814). — $2C_5H_5N + 2HSCN + Zr(SCN)_4$ (?). Gelblich, krystallinisch (R., F., *B.* **40**, 806). Sehr unbeständig. — $2C_5H_5N + 2HCl + ThCl_4$. Krystalle (R., SCHILLING, *B.* **33**, 979). Luftbeständig. — $C_5H_5N + ThCl_4$. Flocken (M., *Am. Soc.* **20**, 834). — $2C_5H_5N + ThBr_4$. Bräunlich (M., *Am. Soc.* **20**, 842). — $2C_5H_5N + 2HBr + ThBr_4$. Krystalle (R., SCH., *B.* **33**, 980). Leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol. Unbeständig. — $2C_5H_5N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Blättchen (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 127, 128). Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung. — $4C_5H_5N + 4HNO_3 + Th(NO_3)_4$. Blätter (aus absol. Alkohol). F: 135° (K., *Z. a. Ch.* **60**, 124). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol.

Zr
Th

$C_5H_5N + 3HCl + SnCl_2$. Nadeln (HAYES, *Am. Soc.* **24**, 362). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + SnCl_4$. Amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 103). Unlöslich in den

Sn

gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $2C_5H_5N + 2HCl + SnCl_4$. Prismen (aus Salzsäure) (WEINLAND, BAMES, *Z. a. Ch.* **62**, 260 Anm.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_5H_5N + SnBr_4$(?). Amorph (WER., *Z. a. Ch.* **17**, 104). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich an der Luft. — $2C_5H_5N + 2HI + SnI_4$. Blauschwarze Nadeln (ROSENHEIM, ARON, *Z. a. Ch.* **39**, 170). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $2C_5H_5N + 2HSCN + Sn(SCN)_4$. Würfel (aus Aceton) (WEINLAND, BAMES, *Z. a. Ch.* **62**, 260). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_5H_5N + 2HSCN + Sn(SCN)_4 + NaSCN$. Mikrokrystallinisches Pulver (WEI., B., *Z. a. Ch.* **62**, 263). — Verbindung mit Zinndichlorid-disalicylat $2C_5H_5N + SnCl_2(C_7H_5O_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $SnCl_2(C_7H_5O_3)_2 + HCl$ (Bd. X, S. 61) beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Pyridin (Ro., SCHNABEL, *B.* **38**, 2779). Krystalle. An der Luft beständig. — Verbindungen mit Diäthylzinndihalogeniden s. S. 209.

Pb $4C_5H_5N + 3PbCl_2$. Nadeln (CLASSEN, ZAHORSKI, *Z. a. Ch.* **4**, 109). — $4C_5H_5N + 4HCl + 3PbCl_2$. Nadeln (C., Z.; vgl. dagegen PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 386). — $C_5H_5N + PbCl_2$. Krystalle (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 289). — $3C_5H_5N + 4PbCl_2$. Nadeln (P., *Z. a. Ch.* **14**, 384). Zerfließt an der Luft. — $C_5H_5N + HCl + 2PbCl_2 + 2H_2O$. Nadeln (P., *Z. a. Ch.* **14**, 386). Luftbeständig. — $C_5H_5N + PbBr_2$. Nadeln (aus Alkohol) (GOEBBELS, *B.* **28**, 794). Geht bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in Rhomboeder der Zusammensetzung $7C_5H_5N + 5PbBr_2$ über. — $2C_5H_5N + PbI_2$. Amorph (GROSSMANN, *B.* **37**, 562). Luftbeständig. — $2C_5H_5N + 2HI + PbI_2$. Gelbe Krystalle (aus jodhaltiger Jodwasserstoffsäure) (ELBS, NÜBLING, *Z. El. Ch.* **9**, 779). — $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$. Krystalle (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 13). Gibt leicht Pyridin ab. — $2C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$. Krystallinisch (P., *Z. a. Ch.* **14**, 384). Gibt leicht Pyridin ab. — $C_5H_5N + HNO_3 + Pb(NO_3)_2$. Gelbe Krystalle (P., *Z. a. Ch.* **14**, 389). Verliert an der Luft Pyridin. — $2C_5H_5N + Pb(SCN)_2$. Gelbliche Prismen (GROSSMANN, *B.* **37**, 561). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + PbCl_4$. Gelblicher Niederschlag (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 834). — $2C_5H_5N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelbe Nadeln (E., N., *Z. El. Ch.* **9**, 778; vgl. a. CLASSEN, ZAHORSKI, *Z. a. Ch.* **4**, 108; GUTBIER, WEISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90** [1914], 494). 100 cm³ 20%ige Salzsäure lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,2 g (E., N.).

V *Nb* *Ta* $4C_5H_5N + 4HCl + VOCl_2 + 2H_2O$. Grüne Nadeln (KOPPEL, GOLDMANN, KAUFMANN, *Z. a. Ch.* **45**, 347). Sehr hygroskopisch. Geht bei Einw. von Wasser oder Alkohol in die nachfolgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + 2HCl + VOCl_2 + 3H_2O$. Blaue Nadeln (Ko., G., KAU., *Z. a. Ch.* **45**, 348). Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_5H_5N + VOCl_3 + HCl$. Braune Nadeln (Ko., KAU., *Z. a. Ch.* **45**, 356). — $C_5H_5N + HCl + VOCl_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Braune, grünschillernde Nadeln (Ko., KAU.). — $2C_5H_5N + 2HCl + NbOCl_3 + H_2O$. Prismen (WEINLAND, STORZ, *B.* **39**, 3058; *Z. a. Ch.* **54**, 235, 236). Wird an der Luft rasch trüb und zerfließt. — $C_5H_5N + HCl + NbOCl_3$. Schwach grünlichgelbe Krystalle (W., ST.). — $C_5H_5N + HCl + NbOCl_3 + H_2O$. Nadeln (W., ST.). — $C_5H_5N + HBr + NbOBr_3$. Orangerote Krystalle (W., ST., *B.* **39**, 3059; *Z. a. Ch.* **54**, 238). — $3C_5H_5N + 3HF + 2TaF_5 + 2H_2O$. Krystalle (aus flußsäurehaltigem Wasser) (BALKE, *Am. Soc.* **27**, 1152). Trigonal (B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 661). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Benzol. Verwittert an der Luft. — $C_5H_5N + HF + TaF_5$. Nadeln (aus starker Flußsäure) (B., *Am. Soc.* **27**, 1154). — $2C_5H_5N + 2HCl + TaOCl_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Tafeln (W., ST., *Z. a. Ch.* **54**, 241). Sehr unbeständig. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2TaOCl_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Blättchen (W., ST.). — $4C_5H_5N + 4HCl + 2Ta_2O_3Cl_4$. Säulen (W., ST.).

Sb *Bi* $2C_5H_5N + 2HBr + SbBr_3$. Gelbe Nadeln (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3378). — $C_5H_5N + 3HBr + SbBr_3$. Gelbe Krystalle (HAYES, *Am. Soc.* **24**, 361). Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform; löslich in verd. Salzsäure. — $11C_5H_5N + 11HCl + 4SbCl_4 + SbCl_3$(?). Schwarzbraune Krystalle (WEINLAND, SCHMID, *B.* **38**, 1086). Leicht löslich in absol. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol. — $5C_5H_5N + 5HCl + 2SbF_5$(?). Rhomboeder. F: 180° (REDENZ, *Ar.* **236**, 268). Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt. — $C_5H_5N + HCl + SbF_5$. Nadeln. F: 176—177° (RE.). Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt. — $5C_5H_5N + 2SbCl_5 + CuCl_2$. Ultramarinblaues Krystallpulver (W., SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 59). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol unter Zersetzung, löslich in Ammoniak und wäßr. Pyridin. — $2C_5H_5N + HCl + SbCl_5$. Mikroskopische Nadeln (W., SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 60). Löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_5H_5N + SbCl_5 + AgCl$. Goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver (W., SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 58). Unlöslich in Wasser und absol. Alkohol. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2SbCl_5$. Körniges Krystallpulver (aus wäßr. Pyridin), Nadeln (aus Alkohol) (W., SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 62; vgl. ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3378). — $C_5H_5N + HCl + SbCl_5$. Nadeln (aus Salzsäure) (W., SCH., *Z. a. Ch.* **44**, 61). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $5C_5H_5N + 5HCl + SbCl_5 + 2SbCl_4$(?). Braune Blättchen (W., SCH., *B.* **38**, 1087). — $2C_5H_5N + 2HBr + SbBr_5$. Schwarze Blättchen

(Ro., St., *B.* **34**, 3378). — $2C_5H_5N + 2HCl + BiCl_3$. Krystalle (Hauser, Vanino, *B.* **33**, 2272). Unlöslich in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Alkohol. — $3C_5H_5N + 2BiCl_3$. Krystallinisch (V., H., *B.* **34**, 418; H., V., *B.* **36**, 3683; vgl. dazu Montemartini, *G.* **30** II, 493; **32** II, 180). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., V.). — $3C_5H_5N + 3HCl + 2BiCl_3$. Nadeln (V., H., *B.* **34**, 419; H., V., *B.* **36**, 3683). Sehr leicht löslich in Salzsäure. — $3C_5H_5N + 3HBr + 2BiBr_3$. Citronengelbe Krystalle (aus Bromwasserstoffsäure) (H., V., *B.* **36**, 3684). — $3C_5H_5N + 3HI + 2BiI_3$. Orangerote (Prescott, *Am. Soc.* **20**, 98) bezw. rote (V., H., *B.* **35**, 664) Krystalle. — $C_5H_5N + BiI_3$. Tiefrotes Krystallpulver (V., H., *B.* **34**, 419). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_5H_5N + HCl + BiI_3$. Rubinrote Prismen (V., H., *B.* **35**, 664). Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

Se ***Te*** $2C_5H_5N + 2HBr + SeBr_4$. Tiefrote Schuppen (aus Alkohol) (Lenher, *Am. Soc.* **20**, 575). Gibt mit Wasser eine farblose Lösung. — $2C_5H_5N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (L., *Am. Soc.* **22**, 140). — $2C_5H_5N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Krystalle (L., *Am. Soc.* **22**, 140).

Cr ● Tetraquodipyridinchrom (III)-salze: $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ (s. u.) und konz. Salzsäure (Pfeiffer, *Z. a. Ch.* **31**, 419). Bräunlichrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol mit tiefroter Farbe. Zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 60—90°. Verliert über Phosphorpentoxyd 2 Mol Wasser und färbt sich dabei violettrot. — $[CrPy_2(H_2O)_4]Br_3 + 2H_2O$. Rote Krystalle (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 426). Beständiger als das Chlorid. — $[CrPy_2(H_2O)_4]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. Violette Krystalle (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 433). An der Luft unverändert haltbar. — $[CrPy_2(H_2O)_4]H(SO_4)_2 + 2H_2O$. Rote Nadeln (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 430). Sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, unlöslich in absol. Alkohol. — $[CrPy_2(H_2O)_4](NO_3)_3$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]NO_3$ (s. u.) und konz. Salpetersäure (Pf., *B.* **40**, 4035). Rote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $[CrPy_2(H_2O)_4]Cr(CN)_6 + 2H_2O$. Rote Blättchen (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 435). Unlöslich in Wasser. ● ● — ● Hydroxotriaquodipyridinchrom (III)-salze: $[CrPy_2(H_2O)_3(OH)]Cl_2$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$ (s. o.) beim Aufbewahren an der Luft oder über Ätznatron (Pfeiffer, *Z. a. Ch.* **31**, 423). Grauviolettes Pulver. Liefert mit konz. Salzsäure das Salz $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$ zurück. — $[CrPy_2(H_2O)_3(OH)]SO_4$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]H(SO_4)_2 + 2H_2O$ (s. o.) durch Einw. von Pyridin oder Ammoniak (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 434; *B.* **39**, 1874). Aus $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ (s. u.) und Ammoniumsulfat in wäßr. Essigsäure (Pf., *B.* **40**, 4032). Graublaue Krystalle (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 434); dunkle, graugrüne Blättchen oder fast schwarze Tafeln (Pf., *B.* **40**, 4032). Löslich in Wasser mit graugrüner Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_3(OH)](SCN)_2$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$ (s. o.) und Ammoniumrhodanid in Wasser (Pf., *B.* **39**, 1874). Aus $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ (s. u.) und Ammoniumrhodanid in verd. Essigsäure (Pf., *B.* **40**, 4031). Braunviolette, fast schwarze Krystalle. Löslich in Wasser mit graugrüner Farbe und saurer Reaktion. ● ● — $[Cr(Py,HCl)_2(H_2O)_3Cl]Cl_2$ oder $2C_5H_5N + [Cr(H_2O)_3Cl_3] + 2HCl$. Zur Konstitution vgl. Pfeiffer, *B.* **34**, 2563. *B.* Aus $[CrPy_3Cl_3]$ (S. 198) durch Abdampfen mit konz. Salzsäure (Pf., *Z. a. Ch.* **24**, 284). Zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Methanol (Pf., *Z. a. Ch.* **24**, 285), leicht löslich in Wasser (Pf., *B.* **34**, 2562). Durch wäßr. Silbernitrat-Lösung werden 2 Atome Chlor sofort, der Rest erst nach einiger Zeit ausgefällt (Pf., *B.* **34**, 2562). — $[Cr(Py,HBr)_2(H_2O)_3Br]Br_2$ oder $2C_5H_5N + [Cr(H_2O)_3Br_3] + 2HBr$. Rotbraune, zerfließliche Prismen (Pf., *Z. a. Ch.* **24**, 286; vgl. *B.* **34**, 2563). Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Pyridin mit grüner Farbe. — ● Dihydroxodiaquodipyridinchrom (III)-salze: $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$. *B.* Aus grünem Chromchlorid-hexahydrat $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$ durch Auflösen in Pyridin und Verdünnen der Lösung mit Wasser (Pfeiffer, *Z. a. Ch.* **31**, 416; *B.* **37**, 4275). Beim Erwärmen von $[CrPy_3Cl_3]$ (S. 198) mit 10%iger Äthylendiamin-Lösung (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 418). Graugrüne Blättchen (aus 50%iger Essigsäure beim Verdunsten); sehr schwer löslich in Wasser (Pf., *B.* **40**, 4032). — $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Br$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]Br_3 + 2H_2O$ (s. o.) durch Behandlung in wäßr. Lösung mit Pyridin (Pf., *Z. a. Ch.* **31**, 429) oder besser mit Ammoniak (Pf., *B.* **39**, 1873). Grüngrau. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren mit roter Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]I$. *B.* Aus $[CrPy_3(H_2O)(OH)_2] + 6H_2O$ (S. 198) und Jodwasserstoffsäure (Pf., *B.* **40**, 4033). Graugrüne Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren mit roter Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]_2SO_4 + aq$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]H(SO_4)_2 + 2H_2O$ (s. o.) und wäßr. Ammoniak (Pf., *B.* **39**, 1875; **40**, 4034). Grauviolette Krystalle. Enthält 12—14 H_2O und geht beim Trocknen über Phosphorpentoxyd in ein blaustichig graues Hydrat mit 1 H_2O über. Löslich in Wasser mit graugrüner, in dicker Schicht rotbrauner Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]NO_3$. *B.* Aus $[CrPy_3(H_2O)(OH)_2] + 6H_2O$ (S. 198) durch Auflösen in Salpetersäure und Zufügen von Pyridin (Pf., *B.* **40**, 4035). Blaugraues Pulver. Leicht löslich in Wasser mit graugrüner Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]SCN$.

B. Aus $[CrPy_2(H_2O)_3(OH)](SCN)_2$ (S. 197) in wäßr. Suspension durch Einw. von Pyridin (Pf., *B.* **40**, 4034). Graubraunes Pulver. Löslich in Wasser mit graugrüner Farbe. ● ● — ● Dichlorodiaquodipyridinchrom (III)-salze: $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$. *B.* Beim Erwärmen von $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$ (S. 197) auf 75° (Pfeiffer, *B.* **39**, 1882, 1891). Aus $[CrPy_2(H_2O)(OH)Cl_2]$ (s. u.) und konz. Salzsäure (Pf., *B.* **39**, 1893). Grasgrüne Blättchen. Löslich in absol. Alkohol und wäßr. Aceton mit grüner Farbe; wird durch Wasser sofort hydrolysiert. — $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl + 3H_2O$. Grüne Krystalle (Pf., *B.* **39**, 1892). — $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl + C_5H_5N + HCl$. Grüne, prismatische Nadeln (Pf., *B.* **39**, 1893). — $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Br + 3H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)(OH)Cl_2]$ (s. u.) und konz. Bromwasserstoffsäure (Pf., *B.* **39**, 1895). Dunkelgrüne Nadeln. Löslich in Alkohol und in sehr verd. Säuren mit grüner Farbe. — $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]NO_3 + 2H_2O$. *B.* analog dem Bromid. Grüne Nadeln (Pf., *B.* **39**, 1895). Gibt mit Silbernitrat erst beim Erwärmen Silberchlorid. ● ● — ● Dibromodiaquodipyridinchrom (III)-salze: $[CrPy_2(H_2O)_2Br_2]Br + 4H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_4]Br_3 + 2H_2O$ (S. 197) bei längerem Aufbewahren oder bei mehrstündigem Erwärmen auf 60—65° in verschlossenem Gefäß (Pfeiffer, *B.* **39**, 1886). Grüne Tafeln. Löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse, löslich in absol. Alkohol und in verd. Säuren mit grüner Farbe. Wird bei 80—90° gelb. Verliert über Phosphorpentoxyd $4H_2O$. — $[CrPy_2(H_2O)_2Br_2]I + 4H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln (Pf., *B.* **39**, 1890). — $[CrPy_2(H_2O)_2Br_2]NO_3 + 4H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln (Pf., *B.* **39**, 1889). ● ●

● Trichlorotripyridinchrom $[CrPy_3Cl_3]$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf wasserfreies Chromchlorid oder auf grünes Chromchloridhydrat $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$ (Pfeiffer, *Z. a. Ch.* **24**, 282; **55**, 99). Grüne Blättchen. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin und in heißem Glycerin, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Die Lösung in Pyridin gibt mit Silbernitrat erst beim Kochen Silberchlorid. — Verbindung mit Acetonitril $[CrPy_3Cl_3] + 2C_2H_3N$. Hellgrüne Blättchen (Pf., *B.* **33**, 2689). — Fast unlöslich in kaltem Acetonitril. Zerfällt an der Luft in die Komponenten. — Verbindung mit Propionitril $[CrPy_3Cl_3] + C_3H_5N(?)$. Grüne Krystalle (Pf., *B.* **33**, 2689). ● ● — Trihydroxoaquodipyridinchrom $[CrPy_2(H_2O)(OH)_3] + 6H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]_2SO_4 + aq$ (S. 197) und konz. Ammoniak (Pf., *B.* **39**, 1876). Violette Krystalle. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren mit roter Farbe. — Dichlorohydroxoaquodipyridinchrom $[CrPy_2(H_2O)(OH)Cl_2]$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf $[CrPy_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (s. o.) in wäßr. Lösung (Pf., *B.* **39**, 1878, 1892). Fahlgrünes, mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit grüner Farbe. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. Gibt mit Silbernitrat erst beim Kochen Silberchlorid. — Trichloroaquodipyridinchrom $[CrPy_2(H_2O)Cl_3] + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2H_2O$ (S. 197) auf 75° (Pf., *B.* **39**, 1891). Gelbgrünes, krystallinisches Pulver. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform mit grüner, in Essigester mit grüngelber Farbe. Aus der Lösung in verd. Salpetersäure scheiden sich bei Einw. von Silbernitrat allmählich grüne Nadeln ab, die sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in Silberchlorid umwandeln.

Verbindung von Pyridin mit Chrom (III)-malonat $C_5H_5N + CrH(C_3H_2O_4)_2 + 2H_2O$. Pleochroitische (rosa bis violett) Krystalle (aus Wasser) (Howe, *Am. Soc.* **25**, 446). — ● Tetrarhodanatodipyridinchromiate: $Me[CrPy_2(SCN)_4]$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf die Salze $Me_3[Cr(SCN)_6]$ (Bd. III, S. 159) auf dem Wasserbad (Pfeiffer, *B.* **39**, 2121). Das Monopyridinsalz entsteht bei der Oxydation von aus Chromochlorid und Ammoniumrhodanid hergestelltem Chromoammoniumrhodanid bei Gegenwart von Pyridin in Amylalkohol (Sand, Burger, *B.* **39**, 1775, 1777). — $Na[CrPy_2(SCN)_4] + 3H_2O$. Rote Krystalle (Pf., *B.* **39**, 2124). — $K[CrPy_2(SCN)_4] + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus wäßr. Aceton) (Pf., *B.* **39**, 2123). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Pyridin, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — $C_5H_5N + H[CrPy_2(SCN)_4]$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol) (S., B., *B.* **39**, 1777). Leicht löslich in Pyridin und Aceton, unlöslich in Wasser, absol. Alkohol und Äther (Pf., *B.* **39**, 2122). — $2C_5H_5N + H[CrPy_2(SCN)_4]$. Dunkelrote Prismen (S., B., *B.* **39**, 1778; Pf., *B.* **39**, 2121). Leicht löslich in Pyridin und Aceton, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser und absol. Äther (Pf.). Geht beim Kochen mit Alkohol (S., B.) oder beim Erhitzen auf 100° (Pf.) in das vorangehende Salz über. Gibt beim Chlorieren in wäßr. Lösung $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ (Pf.). — $4C_5H_5N + Na[CrPy_2(SCN)_4]$. Rote Krystalle (Pf., *B.* **39**, 2125). Verwittert an der Luft. — $4C_5H_5N + K[CrPy_2(SCN)_4]$. Rote Krystalle (Pf., *B.* **39**, 2124). Verwittert an der Luft. ● ●

$C_5H_5N + H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Rote Krystalle (aus Alkohol) (Christensen, *J. pr.* [2] **45**, 364). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — $4C_5H_5N + Cr_2O(SCN)_4(?)$. Grauviolette Krystalle (Sand, Burger, *B.* **39**, 1774). Zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_5H_5N + HCl + CrOCl_3$. *B.* Man löst Chromtrioxyd in Chlorwasserstoff-Eisessig und fügt nach einiger Zeit eine Lösung von Pyridin in Chlorwasserstoff-Eisessig zu (Weinland,

FIEDERER, *B.* **40**, 2092; vgl. R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 192; W., FRIDRICH, *B.* **38**, 3786). Rotbraune Blättchen. Macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung auf 1 Atom Chrom 2 Atome Jod frei (W., FIE.).

$C_5H_5N + HCl + CrO_3$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 197). — $4C_5H_5N + CuCr_2O_7$. Grüner, pulvriger Niederschlag; unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 255). Dunkelgrüne Prismen oder hellgrünes Krystallpulver (BRIGGS, *Z. a. Ch.* **56**, 255). — $6C_5H_5N + Ag_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Platten (B., *Z. a. Ch.* **56**, 257). Gibt an der Luft oder bei schwachem Erwärmen Pyridin ab. — $4C_5H_5N + Ag_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Prismen (B., *Z. a. Ch.* **56**, 258). — $4C_5H_5N + ZnCr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle (P., P., *G.* **37** II, 260; B., *Z. a. Ch.* **56**, 256). — $4C_5H_5N + CdCr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle (P., P., *G.* **37** II, 259; B., *Z. a. Ch.* **56**, 257). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., P.). Wird am Licht allmählich schwarz (P., P.). — $2C_5H_5N + HgCr_2O_7$. Krystallisiert aus wenig Pyridin enthaltendem Wasser in orangefarbenen Prismen, aus wäßrigem Pyridin in goldgelben Blättchen (B., *Z. a. Ch.* **56**, 258). Beide Formen zersetzen sich zwischen 200° und 300° unter Schwarzfärbung und explodieren bei stärkerem Erhitzen. — $2C_5H_5N + 2UO_3 + 3CrO_3$ s. unten. — $4C_5H_5N + MnCr_2O_7$ s. S. 200. — $4C_5H_5N + CoCr_2O_7$ s. S. 201. — $4C_5H_5N + NiCr_2O_7$ s. S. 203.

Mo $2C_5H_5N + 2HCl + MoCl_3$. Hellgrüne Nadeln (ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 151; vgl. a. NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574). — $6C_5H_5N + 3HSCN + Mo(SCN)_3$. Zur Zusammensetzung vgl. ROSENHEIM, GARFUNKEL, *B.* **41**, 2390. Gelbe Krystalle (SAND, BURGER, *B.* **38**, 3387; R., G.). F: 115° (S., B.; R., G.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Mineralsäuren (S., B.). Gibt bei 90—100° im Kohlendioxyd-Strom ca. 3 Mol Pyridin ab (R., G.). — $3C_5H_5N + 3HSCN + Mo(SCN)_3 + 4H_2O$ (?). Zur Zusammensetzung vgl. R., G., *B.* **41**, 2391. Gelb, krystallinisch (S., B., *B.* **39**, 1762). Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther; gibt mit Alkohol ein öliges, in heißem Alkohol lösliches Produkt (S., B.). Einw. von Chlorwasserstoff in Aceton und von Silbernitrat in Methylalkohol + Pyridin: S., B., *B.* **39**, 1765. — $5C_5H_5N + 5HI + 2MoI_4$. Schwarze Nadeln (aus konz. Jodwasserstoffsäure) (ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 153). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $4C_5H_5N + H_4Mo(CN)_8$. Zur Formulierung vgl. OLSSON, *B.* **47** [1914], 922; ROSENHEIM, DEHN, *B.* **48** [1915], 1169. Tiefgelbe Krystalle (R., GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 168). — $C_5H_5N + Mo(OH)_2Cl_3$ (?). Hell kupferrote Krystalle (SAND, BURGER, *B.* **39**, 1769). — $2C_5H_5N + 2HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (S., B., *B.* **39**, 1768; vgl. *B.* **38**, 3388). — $2C_5H_5N + 2HBr + Mo(OH)_2Br_3 + 2H_2O$ (ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 152) bezw. $2C_5H_5N + 2HBr + MoOBr_3$ (WEINLAND, KNÖLL, *Z. a. Ch.* **44**, 114). Grüne Nadeln (W., KN.), gelbgrüne Nadeln (aus konz. Bromwasserstoffsäure) (R., Ko). — $C_5H_5N + HBr + Mo(OH)_2Br_2$ (R., Ko.) bezw. $C_5H_5N + HBr + MoOBr_2$ (W., KN.). Rote Nadeln. — $2C_5H_5N + Mo(OH)_2(SCN)_3$. Existiert in zwei Modifikationen: Schwarze Krystalle und braunrote Nadeln (R., KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 149; vgl. SAND, BURGER, *B.* **38**, 3387; **39**, 1768). Die braunroten Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei ca. 180° (R., KOSS; S., B.); die schwarzen Krystalle haben keinen erkennbaren Schmelz- oder Zersetzungspunkt (R., KOSS). Beide Formen sind schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (R., KOSS). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: S., B., *B.* **39**, 1768. — $2C_5H_5N + Mo(OH)Cl(SCN)_3$ (?). Schwarze, sehr unbeständige Krystalle (S., B., *B.* **39**, 1770). — $4C_5H_5N + [Mo(OH)(SCN)_3]_2SO_4$ (?). Schwarzgrüne Krystalle (S., B., *B.* **39**, 1770). — $2C_5H_5N + H_2Mo(OH)_2(SCN)_5$. Schwarze Krystalle (R., KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 151). Löslich in Alkohol und Chloroform mit dunkelroter Farbe; wird durch Wasser zersetzt. — $C_5H_5N + MoO(OH)Cl_2 + 2H_2O$. Blättchen; krystallisiert aus Salzsäure in Nadeln (WEINLAND, KNÖLL, *B.* **37**, 572; *Z. a. Ch.* **44**, 101). — $2C_5H_5N + Mo(OH)_2Cl_4 + 2H_2O$. Blättchen (W., KN.; *Z. a. Ch.* **44**, 101). — $2C_5H_5N + Mo(OH)_2Br_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (W., KN., *Z. a. Ch.* **44**, 105). — $C_5H_5N + HMo_3O_6Cl_7 + 10H_2O$(?). Hygroskopische Prismen (W., KN., *Z. a. Ch.* **44**, 102). Färbt sich oberflächlich blau. — $C_5H_5N + H_2Mo_3O_{12}Cl_{18} + 5H_2O$ (?). Sehr hygroskopische Prismen (W., KN., *Z. a. Ch.* **44**, 102).

W $4C_5H_5N + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (BERTRAND, *C. r.* **128**, 743; *Bl.* [3] **21**, 435). Gibt bei 120° 1 H_2O ab. — *U* $2C_5H_5N + 2UO_3 + 3CrO_3$. Orangefarbene Krystalle (BRIGGS, *Z. a. Ch.* **56**, 259). — $3C_5H_5N + 3HNO_3 + UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 389). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Mn $2C_5H_5N + MnCl_2$. Hellrotes Pulver (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 292). Elektrische Leitfähigkeit: R. — $2C_5H_5N + 2HCl + MnCl_2$. Hellgrüne, etwas zerfließliche Krystalle (TAYLOR, *Soc.* **1934**, 699; vgl. PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 388; R., *Z. a. Ch.* **18**, 290). F: 152—155° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung in wenig Wasser ist grün und wird beim Verdünnen blaßrosa (T.). — $C_5H_5N + HCl + MnCl_2$. Lachsfarbene Tafeln

(HAYES, *Am. Soc.* **24**, 362). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform; löslich in Salzsäure. — $C_5H_5N + HCl + MnCl_2 + H_2O$. Hellrote Nadeln (T., *Soc.* **1934**, 700; vgl. P.; R.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $6C_5H_5N + MnBr_2$. Blaßgrüne Tafeln (aus Pyridin) (GROSSMANN, *B.* **37**, 564). Gibt leicht Pyridin ab. Ziemlich schwer löslich in Pyridin. — $2C_5H_5N + MnBr_2$. Farblose Krystalle (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 182), rötliche Nadeln (G.). — $2C_5H_5N + 2HBr + MnBr_2$. Schwach gelblichgrüne Krystalle (T., *Soc.* **1934**, 700; vgl. M., BE.; G.). F: 173°; ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich als die entsprechende Chlorverbindung (T.). — $4C_5H_5N + MnCr_2O_7$. Dunkelbraune Krystalle (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 260; vgl. BRIGGS, *Z. a. Ch.* **56**, 257). Zersetzt sich in wäßr. Lösung rasch. — $2C_5H_5N + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$. Rötliche Tafeln (GROSSMANN, *B.* **37**, 1255). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich in Lösung etwas unter Abscheidung von Braunstein. — $4C_5H_5N + Mn(SCN)_2$. Prismen (aus Alkohol oder Pyridin) (G., *B.* **37**, 563). Unbeständig. — $3C_5H_5N + 3HSCN + Mn(SCN)_2$. Krystalle (G., HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 371). Monoklin prismatisch (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 659). — $2C_5H_5N + Mn(SCN)_2$. Gelbe Krystalle (G., *B.* **37**, 564). — $2C_5H_5N + 2HCl + MnCl_3$. Schwarzgrüne Nadeln (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 179). Löslich in absol. Alkohol mit rotbrauner, in alkoh. Salzsäure mit grüner Farbe. Ist in wasserfreier Atmosphäre längere Zeit haltbar; wird durch Wasser rasch zersetzt. — $4C_5H_5N + Cu(MnO_4)_2$. Violette Krystalle (KLOBB, *Bl.* [3] **11**, 606). Explodiert bei 65°. — $5C_5H_5N + 2AgMnO_4$. Violette Nadeln (K., *Bl.* [3] **11**, 606). Explodiert gegen 100°. — $2C_5H_5N + AgMnO_4$. Violettbraune Nadeln (K., *Bl.* [3] **11**, 605). Explodiert bei 65°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + Zn(MnO_4)_2$. Violette Krystalle (K., *Bl.* [3] **11**, 609). Explodiert bei 65°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + Cd(MnO_4)_2$. Violette Krystalle (K., *Bl.* [3] **11**, 607). Explodiert bei 65°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + Ni(MnO_4)_2$ s. S. 203.

Fe $3C_5H_5N + FeCl_2 + 2H_2O$ (?). Kanariengelbe Krystalle (aus Pyridin) (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 284); grüne Prismen, die beim Zerreiben ein kanariengelbes Pulver liefern (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **29**, 138). — $3C_5H_5N + FeSO_4 + 2H_2O$. Gelbbraune, stark nach Pyridin riechende Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **18**, 284). — $C_5H_5N + H_2SO_4 + 8FeSO_4 + 3H_2O$ (?). Farblose Krystalle (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 392). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Verwittert an der Luft. — Verbindung mit Ferro-methyläthylglyoximin $2C_5H_5N + FeC_{10}H_{18}O_4N_4$. *B.* Aus Methyläthylglyoxim, überschüssigem Pyridin und Ferrosulfat in siedendem Alkohol (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 158). Braunrote, metallglänzende Prismen (aus Pyridin + Alkohol). Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Verbindung mit Ferro-anisildioximin $2C_5H_5N + FeC_{32}H_{30}O_8N_4$. *B.* Aus α-Anisildioxim (Bd. VIII, S. 428) und Ferrosulfat in wäßr. Pyridin (TSCH., *B.* **41**, 1681). Purpurrote, fast schwarze Krystalle. — $2C_5H_5N + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (MOHLER, *B.* **21**, 1015; WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 420). Zersetzt sich bei ca. 135° (W., To.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W., To.). — $4C_5H_5N + Fe(SCN)_2$. Hellgelbe Prismen (aus Pyridin) (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 370). — $3C_5H_5N + 3HSCN + Fe(SCN)_3$. Gelbe Krystalle; färbt sich an der Luft oberflächlich rot (G., Hü.). Monoklin prismatisch (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 659). — Verbindung mit Ferrolactat $2C_5H_5N + Fe(C_3H_5O_3)_2$. Gelbes Pulver (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **32**, 308). — Verbindung mit Ferro-furildioximin $2C_5H_5N + FeC_{20}H_{14}O_8N_4$. *B.* Bei Einw. von Ferrosulfat und wäßr. Pyridin auf α-Furildioxim (Bd. XIX, S. 166) (TSCH., *B.* **41**, 1681). Fast schwarze Oktaeder. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2FeCl_3 + 3H_2O$. Gelbbraune, Nadeln (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 386). An der Luft beständig. — $C_5H_5N + HCl + FeCl_3$. Vgl. darüber CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **74**, 183. — $2C_5H_5N + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbbraune, mikroskopische Prismen. Zersetzt sich bei ca. 125° (W., To., *B.* **39**, 420). 100 g der bei 3° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten ca. 30 g Salz; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_5H_5N + Fe_4(NO)_7S_3H$. Schwarzer, feinkrystallinischer Niederschlag (BELLUCCI, CARNEVALI, *R. A. L.* [5] **16** I, 656; *G.* **37** II, 25). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Benzol.

Co $4C_5H_5N + CoCl_2$. Rosa Krystalle (aus Pyridin) (REITZENSTEIN, *A.* **282**, 275; vgl. *Z. a. Ch.* **11**, 255; **18**, 272). Färbt sich von ca. 70° an blau, schmilzt bei ca. 124° teilweise, bei ca. 192—195° vollständig zu einer tiefblauen Flüssigkeit (R., *Z. a. Ch.* **11**, 255). Gibt bei längerem Erwärmen auf 115—120° 3 Mol Pyridin ab und nimmt dann an der Luft 5 Mol Wasser auf (R., *Z. a. Ch.* **11**, 255; **18**, 273). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: R., *Z. a. Ch.* **18**, 273. Über Zersetzung an feuchter Luft vgl. R., *Z. a. Ch.* **18**, 280. — $5C_5H_5N + 5HCl + 2CoCl_2$. Dunkelblaue Krystalle (aus absol. Alkohol) (R., *Z. a. Ch.* **18**, 274). — $2C_5H_5N + CoCl_2$. Blauviolette Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 192° zu einer tiefblauen Flüssigkeit (R., *A.* **282**, 273). Löslich in kaltem Wasser mit roter Farbe. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen

bei 0°: R., *Z. a. Ch.* **18**, 273. Über Zersetzung an feuchter Luft vgl. R., *Z. a. Ch.* **18**, 280. — $2C_5H_5N + HCl + CoCl_2$. Dunkelblaue Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 155° (R., *Z. a. Ch.* **18**, 276). Löslich in kaltem Wasser mit roter Farbe. — $4C_5H_5N + CoBr_2$. Hellrote Tafeln (GROSSMANN, *B.* **37**, 1256). Leicht löslich in Wasser. Gibt beim Erwärmen unter Blaufärbung 2 Mol Pyridin ab. — $2C_5H_5N + 2HBr + CoBr_2 + 2H_2O$. Blaugrüne, etwas hygroskopische Platten (aus Wasser) (G., *B.* **37**, 1257). — $6C_5H_5N + Co(N_3)_2$. Rote Krystalle (DENNIS, ISHAM, *Am. Soc.* **29**, 22). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft oder bei längerer Berührung mit Wasser. — $3C_5H_5N + CoSO_4 + 2H_2O$. Rosa Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **18**, 281). Wird durch Wasser zersetzt. Gibt an der Luft Pyridin ab. — $C_5H_5N + H_2SO_4 + 4CoSO_4 + 10H_2O$ (?). Rot, mikrokrystallinisch, an der Luft beständig (PINCUSSOHN, *Z. a. Ch.* **14**, 391). — $4C_5H_5N + CoCr_2O_7$. Schwarze Krystalle (aus Wasser) (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 258) oder dunkelbraunes Pulver (P., P.; BRIGGS, *Z. a. Ch.* **56**, 256). — $4C_5H_5N + Co(NO_3)_2$ (?). Rosa Krystalle (aus absol. Alkohol) (R., *Z. a. Ch.* **18**, 282). Riecht stark nach Pyridin. — $3C_5H_5N + 3HNO_3 + Co(NO_3)_2$. Rote Krystalle (PI., *Z. a. Ch.* **14**, 390). An der Luft beständig. — Verbindung mit Kobalt (II)-acetylacetonat $2C_5H_5N + Co(C_5H_7O_2)_2$. Dunkelrote Krystalle (aus Pyridin). F: 150—152° (BILTZ, CLINCH, *Z. a. Ch.* **40**, 223). — Verbindung mit Kobalt (II)-acetat $2C_5H_5N + Co(C_2H_3O_2)_2$. Hellrot; löslich in Wasser und Alkohol mit hellroter Farbe (HANTZSCH, *Z. a. Ch.* **159** [1927], 302; vgl. REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **32**, 299). Schmilzt bei 112—114° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit (R.). — Verbindung mit Kobalt (II)-chloracetat $4C_5H_5N + Co(C_2H_2O_2Cl)_2$. Rote Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **32**, 301). Wird beim Trocknen blau und nimmt in Pyridin-Atmosphäre wieder die ursprüngliche Färbung an. Gibt an feuchter Luft Pyridin ab und nimmt Wasser auf. — Verbindung mit Kobalt (II)-dichloracetat $5C_5H_5N + Co(C_2HO_2Cl_2)_2$ (?). Hellrote Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **32**, 302). Schmilzt bei 151° zu einer blauvioletten Flüssigkeit. — Verbindung mit Kobalt (II)-trichloracetat $4C_5H_5N + Co(C_2O_2Cl_3)_2$. Carminrotes Krystallpulver (R., *Z. a. Ch.* **32**, 303). Nimmt in Pyridinatmosphäre unter Dunkelrotfärbung noch 2 Mol Pyridin auf. Gibt bei 100° 1 Mol Pyridin ab und geht in ein graugrünes Pulver über. — $4C_5H_5N + Co(SCN)_2$. Granatrote Krystalle (aus absol. Alkohol), rötliche Nadeln (aus Pyridin) (R., *Z. a. Ch.* **32**, 304; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 368; vgl. SAND, *B.* **36**, 1443; PFEIFFER, TILGNER, *Z. a. Ch.* **58**, 433; HANTZSCH, *Z. a. Ch.* **159** [1927], 276). — $4C_5H_5N + Co(SCN)_2 + 4I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Jod in siedendem Alkohol (PF., T., *Z. a. Ch.* **58**, 435). Schwarze Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton mit gelbbrauner Farbe. Zersetzt sich an der Luft oder beim Erhitzen auf 100°. — $3C_5H_5N + 3HSCN + Co(SCN)_2$. Pleochroitische (violette bis blaue) Krystalle (G., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 369). Monoklin prismatisch (HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 660). Löslich in Wasser mit blauer Farbe, die bei starker Verdünnung der Lösung rötlich wird (G., HÜ.). — $2C_5H_5N + Co(SCN)_2$. Dunkelviolettbraune Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 220° zu einer blauen Flüssigkeit (SAND, *B.* **36**, 1446).

$2C_5H_5N + H_2Co(CN)_6 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. Zersetzt sich bei ca. 175° (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 419). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — ● Diaquodiammindipyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]X_3$. *B.* Durch Einw. von Mineralsäuren auf Hydroxoaquodiammindipyridinkobalt (III)-salze (s. u.) (WERNER, *B.* **40**, 475). — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl_3 + 2H_2O$. Scheidet sich aus salzsauren Lösungen je nach der Konzentration der Salzsäure in Form eines grauen Krystallpulvers, in Form rotbrauner, im durchfallenden Licht rubinroter Krystalle oder in Form grünlichgrauer bis gelbbrauner, prismatischer Krystalle aus (W., *B.* **40**, 475). Leicht löslich in Wasser mit bräunlichroter Farbe und stark saurer Reaktion. Gibt über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser ab und verwandelt sich in ein aschgraues Pulver. Geht bei längerem Erwärmen auf 60° in $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]Cl$ über. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Kobalt (II)-chlorid. Gibt in wäßr. Lösung mit Ammoniumnitrat das entsprechende Nitrat, mit Natriumdithionat das entsprechende Dithionat, mit Kaliumbromid $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]Br_2$. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Br_3 + 2H_2O$. Gelbbraune Blätter (W., *B.* **40**, 477). Löst sich in viel Wasser mit braunroter Farbe und stark saurer Reaktion; geht bei Einw. von wenig Wasser oder von Alkohol in $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]Br_2$ über. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$. Braunviolette Blätter (W., *B.* **40**, 478). Löslich in Wasser mit rötlicher Farbe und stark saurer Reaktion. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]_2(S_2O_6)_3 + 2H_2O$. Braunes Krystallpulver (W., *B.* **40**, 479). Schwer löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_3 + 2H_2O$. Rote Krystalle (W., *B.* **40**, 478). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. ● ● — ● Hydroxoaquodiammindipyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]Cl_2$. *B.* Aus $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ und Pyridin in wäßr. Kaliumchlorid-Lösung bei 10° (W., *B.* **40**, 472). Blaßrote Krystalle (aus stark verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Kaliumchlorid). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bräunlichroter Farbe und schwach alkalischer Reaktion. Zersetzt sich in wäßr. Lösung ziemlich rasch, ist in essigsaurer Lösung haltbar. Liefert mit konz. Salzsäure in der Kälte $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl_3$, beim Erhitzen $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]Cl$. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]Br_2$. *B.* Aus dem vorstehenden

Chlorid und Kaliumbromid in verd. Essigsäure (W., *B.* **40**, 473). Aus $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl_3 + 2H_2O$ (S. 201) durch Einw. von gesättigter Kaliumbromid-Lösung (W., *B.* **40**, 473). Aus $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Br_3 + 2H_2O$ (S. 201) durch Einw. von Alkohol oder von wenig Wasser (W., *B.* **40**, 474). Violettrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]S_2O_6$. Rötlichbraune, metallglänzende Blätter (W., *B.* **40**, 474). — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)](NO_3)_2$. Hellviolette Nadeln (W., *B.* **40**, 474). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion. — $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)](SCN)_2$. Violettbraune Nadeln (W., *B.* **40**, 474). Schwer löslich in Wasser. ● ● — ● Dichlorotetrapyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_4Cl_2]Cl + 6H_2O$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung von Kobalt (II)-chlorid in wäßr. Pyridin (WERNER, FEENSTRA, *B.* **39**, 1541). Grüne Blättchen. Ist im wasserfreien Zustand blaugrün. Gibt mit konz. Ammoniak $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Fällungsreaktionen: W., F., *B.* **39**, 1542; vgl. PRICE, *Soc.* **117** [1920], 861. — $[CoPy_4Cl_2]Br$. Blaßgrüne Krystalle (W., F., *B.* **39**, 1543). Nimmt an der Luft Wasser auf. — $[CoPy_4Cl_2]HSO_4 + 2H_2O$. Grüne Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser) (W., F., *B.* **39**, 1544). — $[CoPy_4Cl_2]NO_3 + H_2O$. Grüne Nadeln (aus verd. Essigsäure) (W., F., *B.* **39**, 1543). — $[CoPy_4Cl_2]Cl + AuCl_3$. Gelbgrün, krystallinisch (W., F., *B.* **39**, 1545). — $2[CoPy_4Cl_2]Cl + PtCl_4$. Grün, krystallinisch (W., F., *B.* **39**, 1544). ● ● — Dichlorodiammindipyridinkobalt (III)-chlorid $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]Cl$. *B.* Aus $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl_3 + 2H_2O$ (S. 201) bei längerem Erwärmen auf 60° (WERNER, *B.* **40**, 476). Aus $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]Cl_2$ (S. 201) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (W.). Grün. Gibt mit Salpetersäure ein schwer lösliches Nitrat $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]NO_3$. — Chloronitrodiammindipyridinkobalt (III)-nitrat $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)Cl]NO_3 + H_2O$. *B.* Man verreibt $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]Br$ mit konz. Salzsäure, löst in möglichst wenig Wasser und sättigt die Lösung mit Ammoniumnitrat (W., *B.* **40**, 788). Blaurotes Krystallpulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe. — ● Dinitrodiammindipyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]X$. *B.* Aus den Salzen $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]X$ (s. u.) beim Erwärmen auf 60° (W., *B.* **40**, 787). — $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]Br$. Hellgelbe Nadeln oder Tafeln (aus verd. Essigsäure) (W.). Schwer löslich in Wasser mit gelber bis braungelber Farbe. Löslich in verd. Salzsäure mit gelber, allmählich in Rot übergehender Farbe; in konz. Salzsäure tritt die Rotfärbung sehr schnell auf. — $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]_2S_2O_6 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (W., *B.* **40**, 788). Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser. — $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]NO_3$. Bräunlichgelbe, prismatische Krystalle (aus Wasser) (W., *B.* **40**, 787). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe. ● ● — ● Dinitritodiammindipyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]X$. *B.* Aus den Salzen $[CoPy_2(NH_3)_2(H_2O)(OH)]X_2$ (S. 201) durch Einw. von Natriumnitrit und $10^0/_0$iger Essigsäure unter Kühlung mit Eis (WERNER, *B.* **40**, 785). Die Salze gehen beim Aufbewahren allmählich, beim Erwärmen auf 60° rasch in die isomeren Salze $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]X$ (s. o.) über. — $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]Br + H_2O$. Kupferfarbene Blättchen (aus Wasser durch Kaliumbromid gefällt) (W.). — $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]I + H_2O$. Kupferfarbene Blättchen (W., *B.* **40**, 785). — $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]_2S_2O_6 + 4H_2O$. Gelbrote Nadeln (W., *B.* **40**, 786). Sehr schwer löslich in Wasser. — $[CoPy_2(NH_3)_2(O\cdot NO)_2]SCN$. Rote, silberglänzende Blättchen (W.). Schwer löslich in Wasser. Isomerisiert sich beim Aufbewahren langsamer als die vorangehenden Salze. ● ● — Bisdimethylglyoximodipyridinkobalt (III)-salze: $[CoPy_2(C_4H_7O_2N_2)_2]Cl$. *B.* Aus Kobalt (II)-chlorid, Dimethylglyoxim und überschüssigem Pyridin in verd. Alkohol beim Durchleiten eines Luftstroms (TSCHUGAJEW, *B.* **39**, 2701; Ж. **42**, 1469; *C.* **1911** I, 870). Dunkelbraune Krystalle. Gibt mit Kalilauge in warmer wäßr. Lösung eine dunkelbraune, krystallinische Verbindung, in der wahrscheinlich ein Anhydroderivat des zugehörigen Hydroxyds $[CoPy_2(C_4H_7O_2N_2)(C_4H_6O_2N_2)]$ vorliegt. — $[CoPy_2(C_4H_7O_2N_2)_2]NO_3$. Hellbraune Blättchen (aus Wasser) (TSCH., *B.* **39**, 2701; Ж. **41**, 229). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: TSCH. — Chlorobisdimethylglyoximopyridinkobalt $[CoPy(C_4H_7O_2N_2)_2Cl]$. *B.* Aus Kobalt (II)-chlorid, Dimethylglyoxim und Pyridin in heißem Alkohol unter Luftzutritt (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 3503; Ж. **41**, 1351). Gelblichbraune Krystalle. — Jodobisdimethylglyoximopyridinkobalt $[CoPy(C_4H_7O_2N_2)_2I]$. Dunkelbraune Krystalle (TSCH., Ж. **41**, 1353). — Azidobisdimethylglyoximopyridinkobalt $[CoPy(C_4H_7O_2N_2)_2N_3]$. Rotbraune Nadeln (TSCH., *B.* **40**, 3504; Ж. **41**, 1354). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich nicht bei 100°. — Cyanatobisdimethylglyoximopyridinkobalt $[CoPy(C_4H_7O_2N_2)_2(OCN)]$. Braune Krystalle (TSCH., Ж. **41**, 1353). Fast unlöslich in Wasser. — $Co_2Py_2(NH)(NH_2)_2Br_4 + 2H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ mit wäßr. Pyridin und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit konz. Bromwasserstoffsäure (WERNER, FEENSTRA, *B.* **38**, 925; vgl. dazu W., *B.* **41**, 3913). Bräunlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen mit schwachen Säuren auf 80°.

Ni $4C_5H_5N + NiCl_2$. Hellblaue Nadeln (aus Pyridin) (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **11**, 254; **18**, 269). Gibt bei 115—120° 3 Mol Pyridin ab. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen

bei 0°: R., *Z. a. Ch.* **18**, 264. — $2C_5H_5N + NiCl_2$. Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol) (R., *A.* **282**, 276). Gibt an der Luft Pyridin ab und nimmt Wasser auf (R., *Z. a. Ch.* **18**, 270). — $2C_5H_5N + 2HCl + NiCl_2$. Orangegelbe Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **18**, 267). Konnte bei späteren Versuchen nicht wieder erhalten werden. — $3C_5H_5N + 2NiCl_2$. Gelblichgrüne Nadeln (R., *Z. a. Ch.* **18**, 267). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter Zersetzung, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_5H_5N + NiCl_2$. Gelb (R., *Z. a. Ch.* **18**, 264, 268). Nimmt an feuchter Luft ca. $5H_2O$ auf und wird dabei hellgrün. — $C_5H_5N + HCl + NiCl_2$. Fleischfarbene Nadeln (R., *Z. a. Ch.* **18**, 265). Wird rasch gelb. Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe. — $4C_5H_5N + NiBr_2$. Grünes Pulver (Varet, *Bl.* [3] **5**, 844). Sehr schwer löslich in Pyridin. Zersetzt sich an der Luft. Gibt beim Erhitzen unter Gelbfärbung Pyridin ab. — $2C_5H_5N + NiBr_2$. Grüne Krystalle (V., *C. r.* **124**, 1156). Leicht löslich in Pyridin. Gibt beim Erhitzen unter Gelbfärbung Pyridin ab. — $6C_5H_5N + Ni(N_3)_2$. Grüne, sehr unbeständige Krystalle (Dennis, Isham, *Am. Soc.* **29**, 21). — $4C_5H_5N + Ni(N_3)_2$. Grüne Krystalle (D., I.). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — $3C_5H_5N + NiSO_4 + 2H_2O$. Blaugrüne Krystalle (R., *Z. a. Ch.* **18**, 271). Gibt das Pyridin an der Luft sehr rasch ab. — $2C_5H_5N + 2H_2SO_4 + 3NiSO_4 + 10H_2O$. Grüne Krystalle (Pincussohn, *Z. a. Ch.* **14**, 391). Gibt an der Luft etwas Krystallwasser ab. — $4C_5H_5N + NiCr_2O_7$. Kastanienbraune Prismen (aus Wasser) (Parravano, Pasta, *G.* **37** II, 256); rotbraune Krystalle (Briggs, *Z. a. Ch.* **56**, 256). — $4C_5H_5N + Ni(MnO_4)_2$. Schwarzes Krystallpulver (Klobb, *Bl.* [3] **11**, 608). Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei 65°. — Verbindung mit Nickelacetylacetonat $2C_5H_5N + Ni(C_5H_7O_2)_2$. Blaue Krystalle (Biltz, Clinch, *Z. a. Ch.* **40**, 223). — $C_5H_5N + Ni(CN)_2$. Schwach bläulicher Niederschlag (Hofmann, Arnoldi, *B.* **39**, 341). — Verbindung mit Nickelacetat $2C_5H_5N + Ni(C_2H_3O_2)_2$. Hellblaue, etwas grünstichige Krystalle. Schmilzt bei 145—147° zu einer hellgrünen Flüssigkeit (R., *Z. a. Ch.* **32**, 305). — Verbindungen mit Nickelchloracetat: $6C_5H_5N + Ni(C_2H_2O_2Cl)_2$(?). Blaugrüne oder hellblaue Krystalle (aus Pyridin) (R., *Z. a. Ch.* **32**, 305). Gibt rasch Pyridin ab. — $4C_5H_5N + Ni(C_2H_2O_2Cl)_2$. Blaugrüne Krystalle (aus Pyridin) (R., *Z. a. Ch.* **32**, 306). — $C_5H_5N + Ni(C_2H_2O_2Cl)_2$. Gelb (R.). — Verbindung mit Nickeltrichloracetat $4C_5H_5N + Ni(C_2O_2Cl_3)_2$. Himmelblau (R., *Z. a. Ch.* **32**, 307, 308). Nimmt in Pyridin-Atmosphäre unter Hellgrünfärbung noch 2 Mol Pyridin auf. Gibt bei 100° 3 Mol Pyridin ab. — Verbindungen mit Nickelrhodanid: $4C_5H_5N + Ni(SCN)_2$. Hellblaue Nadeln (aus Alkohol oder Pyridin) (Grossmann, *B.* **37**, 565; G., Hünseler, *Z. a. Ch.* **46**, 369); grüne Nadeln (aus Alkohol) (Pfeiffer, Tilgner, *Z. a. Ch.* **58**, 438). — $4C_5H_5N + Ni(SCN)_2 + 4I$. Schwarze Krystalle (aus Alkohol) (Pf., T.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Pyridin mit braungelber Farbe. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 100°. — $2C_5H_5N + 2HSCN + Ni(SCN)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (G., H., *Z. a. Ch.* **46**, 370).

● Dichlorotetrapyridinrhodium(III)-salze: $[RhPy_4Cl_2]Cl$ (bei 100°) *B.* Beim **Rh** Erhitzen einer salzsauren Lösung von Rhodium(III)-chlorid mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad (Jörgensen, *J. pr.* [2] **27**, 478). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt beim Erhitzen zu einem schwarzen Öl. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Läßt sich aus konz. Salzsäure unverändert umkrystallisieren. Wird durch siedende Natronlauge erst nach längerem Kochen, durch heißes Ammoniak sehr rasch zersetzt. Gibt mit Silberoxyd eine gelbe, stark alkalische Lösung der freien Base. Beim Erwärmen mit Silbernitrat und verd. Salpetersäure wird nur 1 Atom Chlor als Silberchlorid abgeschieden. — $[RhPy_4Cl_2]Cl + HCl + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (J., *J. pr.* [2] **39**, 25). Wird durch Wasser unter Bildung des vorangehenden Salzes zersetzt. — $[RhPy_4Cl_2]Br$. Hellgelbe Nadeln (J., *J. pr.* [2] **27**, 483). — $[RhPy_4Cl_2]_2SO_4$. Hellgelbe Blättchen (J., *J. pr.* [2] **27**, 484). In Wasser leichter löslich als das Chlorid. — $[RhPy_4Cl_2]NO_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (J., *J. pr.* [2] **27**, 482). Leicht löslich in Alkohol; in Wasser schwerer löslich als das Chlorid. — $2[RhPy_4Cl_2]Cl + PtCl_4$. Chamoisfarben (J., *J. pr.* [2] **27**, 484). ● ●

$2C_5H_5N + PdCl_2$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver (Rosenheim, Maass, *Z. a. Ch.* **Pd** **18**, 334; Gutbier, Krell, *B.* **39**, 620). Sehr schwer löslich in Wasser (R., M.), leicht löslich in Pyridin (G., K.). — $2C_5H_5N + 2HCl + PdCl_2$. Braungelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., Woernle, *B.* **39**, 4136). Geht bei Einw. von Wasser in das vorangehende Salz über. — $2C_5H_5N + PdBr_2$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag (G., K.; G., W.). — $2C_5H_5N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., W.). Geht bei Einw. von Wasser in das vorangehende Salz über. — $2C_5H_5N + PdCl_4$. *B.* Aus $2C_5H_5N + PdCl_2$ und Chlor in Chloroform (R., M., *Z. a. Ch.* **18**, 334). Tief orangerote Prismen. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $2C_5H_5N + 2HCl + PdCl_4$. Zinnoberrote Prismen (Möhlau, *B.* **39**, 862; G., W.). — $2C_5H_5N + PdCl_2Br_2 + 4Br$. *B.* Aus $C_5H_5N + PdCl_2$ und Brom in Chloroform (R., Maass, *Z. a. Ch.* **18**, 335). Tief orangerotes Krystallpulver. — $2C_5H_5N$

$+ 2HBr + PdBr_4$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf $2C_5H_5N + PdBr_2 + 2HBr$ in verd. Bromwasserstoffsäure (G., W.). Dunkelblauschwarze Prismen. — $2C_5H_5N + PdCl_2I_2$. *B.* Aus $2C_5H_5N + PdCl_2$ und Jod in Chloroform (R., MAASS, *Z. a. Ch.* **18**, 336). Braune Nadeln.

Ir Verbindung mit saurem Iridium(III)-oxalat $3C_5H_5N + Ir(C_2HO_4)_3 + 3H_2O$. Orangerote Blättchen (GIALDINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 651; *G.* **38** II, 503). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkalien und durch konz. Säuren zersetzt. — $2C_5H_5N + IrCl_4$. Hellbraunes Krystallpulver (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 105). Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $2C_5H_5N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze, grünstichige Nadeln (RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* **52**, 408); braunrote Nadeln oder Tafeln (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, *Ph. Ch.* **69**, 312; GU., RIESS, *B.* **42**, 4774). Löslich in Wasser mit rotbrauner, bei Verdünnung in Gelb übergehender Farbe, sehr schwer löslich in absol. Alkohol (GU., *Ph. Ch.* **69**, 306). — $2C_5H_5N + 2HBr + IrBr_4$. Tief blauschwarze Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdampf) (GU., RIESS, *B.* **42**, 4776).

Pt Pyridinchloroplatinit $2C_5H_5N + 2HCl + PtCl_2$. *B.* Aus Pyridin-hydrochlorid und K_2PtCl_4 in konzentrierter wäßriger Lösung in der Kälte (COSSA, *G.* **24** I, 393). Rötliche, deutlich pleochroitische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht bei längerem Erhitzen auf 130° oder bei längerem Kochen mit Wasser in cis-Dichlorodipyridinplatin (S. 205) über; bei kürzerem Kochen mit Wasser entsteht daneben das Salz $C_5H_5N + H[PtPyCl_3]$ (S. 206). — $C_5H_5N + PtCl_2 + NH_3$ s. $[PtPy(NH_3)Cl_2]$ (?) (S. 206). — $C_5H_5N + PtCl_2 + CO$. Harzig (FOERSTER, *B.* **24**, 3752). Gibt mit Pikrinsäure in Alkohol einen gelben Niederschlag, der sich augenblicklich unter Schwarzfärbung zersetzt. Gibt mit überschüssigem Pyridin gelbgrüne Verbindungen $(PtCOPyCl)_x$ und $(Pt_2COPy_3Cl_3)_x$. — $C_5H_5N + HCl + PtCl_2 + CO$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure) (MYLIUS, FOERSTER, *B.* **24**, 2430). Färbt sich bei längerer Berührung mit Wasser schwarz. — $C_5H_5N + PtBr_2 + CO$. Gelbe Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 78—79° (F., *B.* **24**, 3759, 3760). Sehr leicht löslich in Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. Wird durch heißes Wasser rasch zersetzt. Gibt mit überschüssigem Pyridin die hellgelbe, krystallinische Verbindung $(PtCOPyBr)_x$. — $C_5H_5N + HBr + PtBr_2 + CO$. Gelbe Nadeln (aus Bromwasserstoffsäure). F: 203—205° (MYLIUS, F., *B.* **24**, 2433). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

● Tetrapyridinplatin(II)-salze: $[PtPy_4]X_2$. Zur Formulierung vgl. A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 342. — $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$. *B.* Aus cis- oder trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) durch Einw. von wäßr. Pyridin (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 507; HEDIN, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 25; vgl. a. FOERSTER, *B.* **24**, 3756). Monokline Prismen (H.). Sehr leicht löslich in Wasser (J.). Kryoskopisches Verhalten und elektrische Leitfähigkeit in Wasser: PETERSEN, *Ph. Ch.* **10**, 581, 585. Wird über konz. Schwefelsäure allmählich wasserfrei und nimmt an der Luft wieder $3H_2O$ auf (J.). Geht bei 100° in trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) über (J.; H.). — $[PtPy_4]Br_2 + 3H_2O$ (FOERSTER, *B.* **24**, 3761) oder $+ 5H_2O$ (HEDIN, S. 30). *B.* Aus cis-$[PtPy_2Br_2]$ (S. 205) beim Kochen mit Pyridin (H.). Monokline Krystalle (H.). Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch an der Luft. Gibt beim Erhitzen auf dem Wasserbad trans-$[PtPy_2Br_2]$ (S. 206) (H.). — $[PtPy_4]I_2$. *B.* Aus cis-$[PtPy_2I_2]$ (S. 205) beim Kochen mit Pyridin (H., S. 31). Krystalle. — $[PtPy_4]SO_4 + 9H_2O$. *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (s. o.) und Silbersulfat (H., S. 32). Aus (nicht analysiertem) cis-$[PtPy_2(SO_4)]$ + aq und Pyridin (H.). Krystalle. Verwittert leicht an der Luft. Gibt bei 100° nur das Krystallwasser ab. — $[PtPy_4](HSO_4)_2$. *B.* Aus $[PtPy_4]SO_4 + 9H_2O$ (s. o.) durch Einw. von Schwefelsäure (H., S. 33). Monokline Prismen. — $2C_5H_5N + H_2SO_4 + [PtPy_4]SO_4 + 7H_2O$. Krystalle (H., S. 34). Verwittert ziemlich rasch. Geht bei 100° in das vorangehende Salz über. — $[PtPy_4]S_2O_6$. Nadeln (aus Wasser) (H., S. 37). Leicht löslich in Wasser. Verwittert an der Luft rasch. — $[PtPy_4]CrO_4 + 6H_2O$. Hellbraune, prismatische Tafeln (H., S. 47). — $[PtPy_4]Cr_2O_7$. Gelbe Prismen (H., S. 48). — $[PtPy_4](NO_3)_2$. *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (s. o.) und Silbernitrat (H., S. 41). Aus cis-$[PtPy_2(NO_3)_2]$ (S. 205) und Pyridin (H.). Monokline Krystalle (aus Wasser). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure Prismen und Tafeln der Zusammensetzung $[PtPy_4](NO_3)_2 + 2HNO_3$. — $2[PtPy_4]Cl_2 + CuCl_2 + 12H_2O$. Gelbe Tafeln (H., S. 29). Wird beim Erhitzen erst grün, dann braun. Die wäßr. Lösung ist schwach grün. — $[PtPy_4]SO_4 + CuSO_4 + 8H_2O$. Blaue, monokline Krystalle (H., S. 35). — $[PtPy_4]Cl_2 + ZnCl_2$. Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser (H., S. 28). — $[PtPy_4]SO_4 + ZnSO_4 + 12H_2O$. Monokline Krystalle (H., S. 36). — $[PtPy_4]Cl_2 + CdCl_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser) (H., S. 28). — $[PtPy_4]Cl_2 + CoCl_2$. Blaue Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 214). Löslich in viel Wasser mit roter Farbe. — $[PtPy_4]Cl_2 + PtCl_2$. Bräunlichrote Tafeln; fast unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 509). Hellrote Nadeln (aus Wasser); etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., S. 27). Verändert

sich nicht bis 135° (H.). — $[PtPy_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ (?). Trikline Krystalle (aus Wasser) (COSSA, *Z. a. Ch.* **2**, 183; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 661). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Durch kalte Silbernitrat-Lösung werden ca. $^2/_3$ des Chlors gefällt. — $[PtPy_4][Pt(C_2H_5\cdot NH_2)Cl_3]_2$ (?). Rhombisch-bipyramidale, gelbe Tafeln (C., *Z. a. Ch.* **2**, 193; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 662). — $[PtPy_4]SO_4 + [PtPy_2SO_3] + 8H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung des sauren Carbonats (s. u.) (H., S. 37). Tafeln. Gibt bei 90° 6 Mol Wasser ab. — $[PtPy_4](NO_2)_2 + Pt(NO_2)_2$. *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204) und $Pt(NO_2)_2 + 2KNO_2$ (H., S. 45). Prismen und Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $[PtPy_4]Cl_2 + PtCl_4$. Hellbraun (H., S. 27). — $[PtPy_4](NO_2)_2 + PtBr_2(NO_2)_2$. *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204) und $PtBr_2(NO_2)_2 + 2KNO_2$ (H., S. 46). Hellgelber, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Saures Carbonat $[PtPy_4]_2(CO_3)(CO_3H)_2 + 16H_2O$. *B.* Aus $[PtPy_4]SO_4 + 9H_2O$ durch Behandeln mit Barytwasser und Einleiten von Kohlendioxyd in die erhaltene Lösung (H., S. 39). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verwittert an der Luft. Hält bei 70° 4 Mol Krystallwasser zurück; zersetzt sich bei 100°. ● ● — ● Dipyridindiamminplatin(II)-salze: $[PtPy_2(NH_3)_2]X_2$. Zur Konstitution vgl. A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 342; Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 5. Aufl. von P. PFEIFFER [Braunschweig 1923], S. 363. — a) cis-Reihe: $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$. Enthält nach KLASON (*B.* **37**, 1360) 1 Mol Krystallwasser. *B.* Beim Auflösen von cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in heißem wäßrigem Pyridin oder von cis-$[PtPy_2Cl_2]$ (s. u.) in heißem verdünntem Ammoniak (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 510). Krystalle (durch Zusatz von Äther zu der Lösung in verd. Alkohol) (J.). Sehr leicht löslich in Wasser (K.). Wird aus der wäßr. Lösung durch absol. Alkohol nicht gefällt (Unterschied von der trans-Verbindung). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure bei Luftabschluß die Verbindung $[PtPy(NH_3)Cl_2]$ (?) (S. 206), bei Luftzutritt das Salz $2C_5H_5N + PtCl_4 + PtCl_2 + 2NH_3$ (S. 207). Liefert bei der Einw. von Permanganat und Salzsäure das Salz $[PtPy(NH_3)Cl_4]$ (S. 207). — $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2 + PtCl_2$. Karmoisinrote, schwach dichroitische Nadeln (J., *J. pr.* [2] **33**, 512). Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser. — b) trans-Reihe: $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in heißem wäßrigem Pyridin oder von trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (s. u.) in heißem wäßrigem Ammoniak (J., *J. pr.* [2] **33**, 513; vgl. KLASON, *B.* **28**, 1491; J., *Z. a. Ch.* **25**, 375). Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol ausgefällt. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure ein Gemisch von $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ und $[PtPy_2Cl_2]$. Liefert mit Permanganat und konz. Salzsäure ein Gemisch von trans-$[PtPy_2Cl_4]$ (S. 207) und $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. — $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2 + PtCl_2$. Gelbrote Prismen (aus verd. Salzsäure (J., *J. pr.* [2] **33**, 515). Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. ● ● — $[PtPy(NH_3)_3]Cl_2 + H_2O$ (?). *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf $K[PtPyCl_3]$ (S. 206) oder $[PtPy(NH_3)Cl_2]$ und von Pyridin auf $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 356, 358, 361). Mikroskopische Tafeln (aus verd. Salzsäure durch absol. Alkohol gefällt). Zersetzt sich bei 120—130°. — $[PtPy(NH_3)_3]Cl_2 + PtCl_2 + H_2O$ (?). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und K_2PtCl_4 (J., *Z. a. Ch.* **25**, 360). Dichroitische (bläulich-karmesin bis grünlich-grau) Tafeln. Zersetzt sich bei 115°. — Dithioharnstoffdipyridinplatin(II)-chlorid $[PtPy_2(CH_4N_2S)_2]Cl_2$. *B.* Aus trans-$[PtPy_2Cl_2]$ und Thioharnstoff in Wasser (KURNAKOW, Ж. **25**, 584; *J. pr.* [2] **50**, 502). Mikroskopische Prismen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

● Salze $[PtPy_2X_2]$. Zur Konstitution der nachfolgenden Verbindungen vgl. A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 340; R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1924], S. 198. — a) cis-Reihe: cis-$[PtPy_2Cl_2]$, cis-Dichlorodipyridinplatin, „Platosemidipyridinchlorid". *B.* Aus Pyridin und K_2PtCl_4 in kaltem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 504; HEDIN, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 8). Neben dem trans-Isomeren (J.) aus $2C_5H_5N + 2HCl + PtCl_2$ (S. 204) bei längerem Erwärmen auf 130° oder beim Kochen mit Wasser (COSSA, *G.* **24** I, 394). Bei Einw. von Pyridin auf $K[PtPyCl_3]$ (S. 206) (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 141). Gelbe Tafeln (aus Wasser) (J.), blaßgelbe Blättchen (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (J.). Fällungsreaktionen: J., *J. pr.* [2] **33**, 506. — $[PtPy_2Br_2]$. *B.* Aus (nicht analysiertem) cis-$[PtPy_2SO_4]$ + aq durch Umsetzung mit Kaliumbromid (H.). Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $[PtPy_2I_2]$. *B.* Aus (nicht analysiertem) cis-$[PtPy_2SO_4]$ + aq durch Umsetzung mit Kaliumjodid (H.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Chloroform). Sehr schwer löslich. — $[PtPy_2(O\cdot NO)_2]$. *B.* Aus Pyridin und $Pt(NO_2)_2 + 2KNO_2$ in wäßr. Lösung (H.). Aus cis-$[PtPy_2Cl_2]$ und Silbernitrit (H.). Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $[PtPy_2(NO_3)_2]$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Silbernitrat auf cis-$[PtPy_2Cl_2]$ in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (H.). Undeutlich krystallinisches Pulver. — b) trans-Reihe: $[PtPy_2(OH)_2] + 10H_2O$. *B.* Aus dem Sulfat (S. 206) durch Umsetzung mit Bariumhydroxyd (H., *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No 3, S. 16). Nadeln. Gibt bei 75° $8H_2O$ ab; der Rest des Krystallwassers wird bei 100° unter gleichzeitiger Zersetzung abgegeben. — trans-$[PtPy_2Cl_2]$, trans-Dichlorodipyridinplatin, „Platosopyridinchlorid". *B.* Aus einer Lösung von $[PtPy_4]Cl_2$ durch Eindampfen und 24-stündiges Erhitzen auf 100°

(J., *J. pr.* [2] **33**, 505; H., S. 14) oder durch Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure (J.). Siehe auch oben beim cis-Isomeren. Gelbe, spitze Nadeln (aus Wasser). In Wasser noch schwerer löslich als die cis-Form (J.). Fällungsreaktionen: J., *J. pr.* [2] **33**, 506. — $[PtPy_2Br_2]$. *B.* Aus $[PtPy_4]Br_2 + 5H_2O$ (S. 204) beim Erhitzen auf dem Wasserbad (H., S. 15). Aus dem Sulfat (s. u.) und Kaliumbromid (H.). Hellgelb. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $[PtPy_2I_2]$. *B.* Aus dem Sulfat (s. u.) und Kaliumjodid (H.). Hellgelbe, mikroskopische Prismen (aus Chloroform). — $[PtPy_2(SO_3H)_2] + 2^1/_2H_2O$. *B.* Bei der Einw. von Säuren auf $[PtPy_4]SO_3 + [PtPy_2SO_3] + 8H_2O$ (S. 205) (H., S. 19, 38). Nadeln. — $[PtPy_4]SO_3 + [PtPy_2SO_3] + 8H_2O$ s. S. 205. — $[PtPy_2(SO_4)] + 2H_2O$. *B.* Aus trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) durch Umsetzung mit Silbersulfat (H., S. 18). Nadeln. — $[PtPy_2(O\cdot NO)_2]$. *B.* Aus trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) und Kaliumnitrit in der Wärme (H.). Krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser. — $[PtPy_2(NO_2)_2]$. *B.* Aus trans-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) durch Kochen mit Silbernitrat-Lösung (H.). Undeutlich krystallinisch. — $[PtPy_2(SCN)_2]$. *B.* Aus trans-$[PtPy_2(SO_4)]$ (s. o.) und Kaliumrhodanid (H.). Nadeln. Schwer löslich in Wasser. ● ●

$[PtPy(NH_3)Cl_2]$ (?). *B.* Aus cis-$[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$ (S. 205) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure unter Luftabschluß (Jörgensen, *J. pr.* [2] **33**, 510). Durch Einw. von kaltem wäßrigem Pyridin auf $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ und von kaltem wäßrigem Ammoniak auf $K[PtPyCl_3]$ (s. u.) (Klason, *B.* **37**, 1355, 1356). Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (J.), gelbe Prismen (aus Wasser) (K.). Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 240 Tln. Wasser (K.). — Verbindung mit Platin(II)-chlorid und Triäthylphosphit $[PtPy(C_6H_{15}O_3P)Cl_2]$. *B.* Aus der Verbindung $[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2$ (Bd. I, S. 331) und Pyridin in Alkohol (Rosenheim, Levy, *Z. a. Ch.* **43**, 37). Existiert in einer gelben unbeständigen und einer farblosen beständigen Form. Beide Formen krystallisieren gut, sind unlöslich in Wasser und schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verbindungen mit Platin(II)-chlorid und Diäthylsulfid. Klason (*B.* **37**, 1356, 1358) beschreibt drei Verbindungen der Zusammensetzung $C_5H_5N + C_4H_{10}S + PtCl_2$: a) Krystalle (aus Methanol). F: 97°; geht beim Schmelzen allmählich in die nachfolgende Verbindung über; löslich in Chloroform; b) gelbe, körnige Krystalle. F: 160°; sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; c) fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 165° (Zers.); sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die beiden letzten Formen stellen wahrscheinlich die stereoisomeren Formen von $[PtPy(C_4H_{10}S)Cl_2]$ dar. — Verbindung mit Platin(II)-chlorid und Piperidin s. S. 210. — $[PtPy_2(S\cdot C_6H_5)_2]$(?). *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2$ und Thiophenol in Gegenwart von etwas Ammoniak oder Pyridin (K., *J. pr.* [2] **67**, 35). Wird bei 120° pyridinfrei.

● Salze $Me[PtPyCl_3]$: $K[PtPyCl_3]$. *B.* Neben dem Pyridinsalz aus K_2PtCl_4 und 2 Mol Pyridinhydrochlorid in heißem Wasser (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 137; vgl. Cossa, *Z. a. Ch.* **2**, 190). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: W. Gibt mit überschüssigem Pyridin Dichlorodipyridinplatin; reagiert analog mit Piperidin (S. 6) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 141). — $Rb[PtPyCl_3]$. Orangefarbene, gelbgrün schimmernde Nadeln (aus Wasser) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 139). — $Cs[PtPyCl_3]$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 140). — $[Pt(NH_3)_4][PtPyCl_3]_2$. Orangegelbe Tafeln (aus verd. Salzsäure) (Jörgensen, *Z. a. Ch.* **25**, 358). Schwer löslich in kaltem Wasser (Cossa, *Z. a. Ch.* **2**, 188). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4][PtPyCl_3]_2$. Dunkelgelbe Prismen (C., *Z. a. Ch.* **2**, 192). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_5N + H[PtPyCl_3]$. *B.* Aus Pyridinchloroplatinit (S. 204) bei kurzem Kochen mit Wasser (Cossa, *G.* **24** I, 394). Neben dem Kaliumsalz aus K_2PtCl_4 und 2 Mol Pyridinhydrochlorid in heißem Wasser (W., *Z. a. Ch.* **15**, 137). Gelbe Prismen. — $[PtPy_4][PtPyCl_3]_2$. *B.* Aus $K[PtPyCl_3]$ und $[PtPy_4]Cl_2$ (Cossa, *Z. a. Ch.* **2**, 191). Blaßgelbe Krystalle. ● ●

$4C_5H_5N + PtSO_4 + Pt(OH)_2 + aq$. *B.* Beim Ansäuern von trans-$[PtPy_2(OH)_2]$ (S. 205) mit Schwefelsäure (Hedin, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 18). Krystallinisch.

$8C_5H_5N + PtCl_4 + 2CoCl_2$. Vgl. $2[CoPy_4Cl_2]Cl + PtCl_4$, S. 202. — $8C_5H_5N + PtCl_4 + 2RhCl_3$. Vgl. $2[RhPy_4Cl_2]Cl + PtCl_4$, S. 203. — $4C_5H_5N + PtCl_4 + PtCl_2$. Vgl. $[PtPy_4]Cl_2 + PtCl_4$, S. 207. — $2C_5H_5N + PtCl_4$. Als Komplexsalze formulierte Verbindungen dieser Zusammensetzung s. S. 207. — $2C_5H_5N + HCl + PtCl_4$. Vgl. $C_5H_5N + H[PtPyCl_5]$, S. 207. — Pyridinchloroplatinat $2C_5H_5N + 2HCl + PtCl_4$. Triklin pinakoidal (Weidel, Hazura, *M.* **3**, 779; v. Zepharovich, *Z. Kr.* **11**, 377; La Valle, *Z. Kr.* **12**, 196; v. Lang, *Z. Kr.* **25**, 527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 660). F: 240—242° (Ladenburg, *A.* **247**, 5), 240—241° (Zers.) (Balbiano, *R. A. L.* [5] **1** II, 371), 228—229° (Haitinger, Lieben, *M.* **6**, 320), 228° bis 230° (Garrett, Smythe, *Soc.* **81**, 452), 236°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts (Koenigs, *B.* **14**, 1856 Anm. 3). Nach Trobridge (*C.* **1909** I, 1761) ist Pyridinchloroplatinat dimorph; man erhält beim Eindampfen von wäßrig-salzsauren Lösungen rote Krystalle vom Schmelzpunkt 241—242°, beim Verdunsten von absolut-alkoholischen Lösungen goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 228°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (La.). Gibt beim Erhitzen cis-$[PtPy_2Cl_4]$ (S. 207) (Liebermann, Paal, *B.* **16**, 531; Balbiano, *R. A. L.* [5] **1** II, 370); dieses Salz entsteht auch bei mehrtägigem Kochen mit Wasser, während man bei kurzem Kochen mit Wasser das Salz $C_5H_5N + H[PtPyCl_5]$ (S. 207) erhält (Werner, *Z. a. Ch.* **15**, 130, 140; vgl. Anderson, *A.* **96**, 200). Geht beim Kochen mit überschüssigem

Pyridin in ein Salz der Zusammensetzung $2C_5H_5N + PtCl_2$ über (A., *A.* **96**, 202). — $2C_5H_5N + PtCl_4 + PtCl_2 + 2NH_3$. *B.* Aus cis-$[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$ (S. 205) beim Erhitzen mit Salzsäure an der Luft (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 511). Dichroitische (gelb bis rote) Prismen. Fast unlöslich in Wasser und in heißer verdünnter Salzsäure. — $2C_5H_5N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Rote Prismen. F: 170—172° (Zers.) (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621). Schwer löslich in kaltem Wasser.

● Dichlorotetrapyridinplatin (IV)-salze: $[PtPy_4Cl_2]Cl_2 + 7H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204) (HEDIN, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 48). Nadeln. Geht bei 130° in trans-$[PtPy_2Cl_4]$ (s. u.) über. — Orangerote Prismen (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 367), braunrote Krystalle (aus Wasser) (H.). — $[PtPy_4Cl_2](NO_3)_2 + H_2O$. *B.* Durch Chlorierung von $[PtPy_4](NO_3)_2$ (S. 204) in der Wärme (H.). Nadeln. — $[PtPy_4Cl_2](NO_3)_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204) mit starker Salpetersäure (H.). Hellgelbe Prismen. — $[PtPy_4Cl_2]Cl_2 + PtCl_2$(?). *B.* Bei Einw. von Na_2PtCl_4 auf $[PtPy_4]Cl_2$ und Erwärmen des Reaktionsprodukts (COSSA, *Z. a. Ch.* **2**, 185). Ziegelrote Krystalle. — $[PtPy_4Cl_2]Cl_2 + PtCl_4$. Orangerote Prismen (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 367), braunrote Krystalle (aus Wasser) (H.). ● ● — $[PtPy_4Br_2](NO_3)_2$ + aq. *B.* Aus $[PtPy_4](NO_3)_2$ (S. 204) und Brom (H.). Braune Tafeln. Leicht löslich. Verwittert an der Luft. — $[PtPy_4Br_2](NO_3)_2 + HNO_3 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von $[PtPy_4]Br_2 + 5H_2O$ (S. 204) mit starker Salpetersäure (H.). Gelbbraune Krystalle. Wird an der Luft dunkelbraun. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $4C_5H_5N + PtBr(NO_3)_3 + HNO_3$ oder $[PtPy_4Br(NO_3)](NO_3)_2 + HNO_3$(?). *B.* Beim Erwärmen von $[PtPy_4]Br_2 + 5H_2O$ (S. 204) mit starker Salpetersäure (H.). Dunkelbraune Krystalle. Wird an der Luft langsam heller.

● Salze $[PtPy_2X_4]$. Über die Konfiguration der nachstehenden Verbindungen vgl. A. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 349; Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 5. Aufl. von P. PFEIFFER [Braunschweig 1923], S. 360. — a) cis-Reihe: cis-Tetrachlorodipyridinplatin $[PtPy_2Cl_4]$. *B.* Aus Pyridinchloroplatinat (S. 206) beim Erhitzen auf 140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 531) oder auf 180—190° (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **1** II, 370) oder bei mehrtägigem Kochen mit Wasser (ANDERSON, *A.* **96**, 200; vgl. LIE., P.; WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 140; JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 369). Durch Einw. von Pyridin auf das Salz $C_5H_5N + H[PtPyCl_5]$ (s. u.) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 130). Aus Pyridin und Na_2PtCl_6 in siedendem Wasser (B., *R. A. L.* [5] **1** II, 369; J.). Aus cis-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) und Chlorwasser, Königswasser oder Permanganat und Salzsäure (HEDIN, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 12; COSSA, *G.* **24** I, 395; J., *Z. a. Ch.* **25**, 368). Schwefelgelbe Nadeln (W.), hellbraunes Pulver (H.), citronengelbes Pulver (LIE., P.). Unlöslich in Wasser (A.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° Pyridinchloroplatinat (W.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumthiosulfat oder K_2PtCl_4 cis-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 370). — $[PtPy_2Cl_2Br_2]$. *B.* Aus cis-$[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205) und Bromwasser (H.). Orangefarbene, mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $[PtPy_2Br_4]$. *B.* Aus cis-$[PtPy_2Br_2]$ (S. 205) und Bromwasser (H.). Orangefarbenes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — b) trans-Chlorid, trans-Tetrachlorodipyridinplatin $[PtPy_2Cl_4]$. *B.* Aus $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204) durch Chlorierung mit Salzsäure und Kaliumpermanganat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 509; *Z. a. Ch.* **25**, 369) oder mit Chlorwasser (HEDIN, *Acta Univers. Lund.* **22** II [1885/86], No. 3, S. 22). Gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff trans-Dichlorodipyridinplatin (J., *Z. a. Ch.* **25**, 371). ● ● — $[PtPy(NH_3)Cl_4]$. *B.* Aus cis-$[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$ (S. 205) durch Einw. von Permanganat und Salzsäure (J., *J. pr.* [2] **33**, 511). Citronengelbe Nadeln. — Verbindung mit Piperidin $[PtPy(C_5H_{11}N)Cl_4]$ s. S. 210.

● Salze $Me^I[PtPyCl_5]$: $Li[PtPyCl_5]$ + aq. *B.* analog dem Natriumsalz. Orangegelbe, hygroskopische Nadeln (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 137). Löslich in Alkohol. — $Na[PtPyCl_5]$ + aq. *B.* Aus dem Kaliumsalz und Na_2PtCl_6 (W., *Z. a. Ch.* **15**, 136). Orangefarbene, hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $K[PtPyCl_5]$. *B.* Aus dem Pyridinsalz (s. u.) und Kalilauge bei Gegenwart von Methyljodid in Alkohol (W., *Z. a. Ch.* **15**, 131). Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: W. Wird durch Wasser allmählich zersetzt. — $Rb[PtPyCl_5]$. *B.* analog dem Kaliumsalz. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 134). In Wasser schwerer löslich als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: W. — $Cs[PtPyCl_5]$. *B.* analog dem Kaliumsalz. Hellgelbes Krystallpulver (aus Wasser) (W., *Z. a. Ch.* **15**, 135). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: W. — $C_5H_5N + H[PtPyCl_5]$. *B.* Aus Pyridinchloroplatinat (S. 206) bei kurzem Kochen mit Wasser (ANDERSON, *A.* **96**, 200; LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 531; WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 130). Goldgelbe Blättchen und Nadeln; die Nadeln sind anscheinend nur bei höherer Temperatur beständig und gehen beim Abkühlen in die Blättchen über (W.). Liefert mit Pyridin cis-$[PtPy_2Cl_4]$ (s. o.). — $[PtPy_4Cl_2][PtPyCl_5]_2 + 2H_2O$(?). *B.* Aus $[PtPy_4][PtPyCl_3]_2$ (S. 206) durch Sättigen einer wäßr. Aufschwemmung mit Chlor (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 368). Scharlachrote Krystalle. ● ●

Über eine Verbindung, der die Formel $C_5H_5N + 2Pt(OH)_5$ zugeschrieben wird, vgl. JACOBSEN, *C. r.* **149**, 576.

Salze und additionelle Verbindungen aus Pyridin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

a) Verbindungen mit acyclischen und isocyclischen Stoffen.

Verbindung mit p-tert.-Butyl-phenyljodidchlorid (Bd. V, S. 417) $C_5H_5N + C_{10}H_{13}ICl_2$. Nadeln. F: 124° (WILLGERODT, RAMPACHER, *B.* **34**, 3670). Löslich in Benzol. — Weitere Verbindungen mit Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe s. bei den Salzen der Alkyl- und Aryl-pyridiniumhydroxyde, S. 213ff. — Verbindungen mit Platin(II)-chlorid und Triäthylphosphit bezw. Diäthylsulfid s. S. 206. — Verbindung mit Pikrinsäure, Pyridinpikrat $C_5H_5N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 165—166° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 488), 163° (TROBRIDGE, *C.* **1909** I, 1761), 162° (LADENBURG, *A.* **247**, 5). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in wäßr. Pyridin-Lösungen bei 25°: CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 42. — Verbindung mit dem Platin(II)-salz des Thiophenols s. S. 206. — Verbindung mit Triphenylcarbinol $C_5H_5N + C_{19}H_{16}O$. *B.* Bei der Einw. von Pyridin auf Triphenylcarbinol oder bei der Zersetzung von N-Triphenylcarbin-pyridiniumchlorid bezw. -bromid (S. 220) mit Wasser in Gegenwart von überschüssigem Pyridin (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **35**, 4007; Ж. **34**, 138). Krystalle (aus Benzol). Zerfällt bei 80—85° in die Komponenten. Äußerst leicht löslich in Benzol. — Verbindung mit Hydrochinon $C_5H_5N + C_6H_6O_2$. Blätter (aus Pyridin), Nadeln (aus Wasser). F: 81° bis 83° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1208). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Wird durch Chloroform und Benzol anscheinend zersetzt. — Verbindung mit 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') $2C_5H_5N + C_{20}H_{14}O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 115—116° (Zers.) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 417). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad in die Komponenten. — Verbindung mit glycerinphosphorsaurem Calcium s. S. 193. — Verbindung mit Formaldehyd $C_5H_5N + CH_2O$. Vgl. darüber FORMÁNEK, *B.* **38**, 944. — Verbindung mit Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim) $2C_5H_5N + C_4H_8O_2N_2$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, KASANEZKI, Ж. **32**, 290; *B.* **33**, 856). — Verbindungen mit Metallsalzen des Dimethylglyoxims s. S. 202, des Methyläthylglyoxims s. S. 200, des Acetylacetons s. S. 201, 203. — Verbindungen von Pyridinsalzen mit p-Chinon s. S. 211. — Verbindung mit Ferro-anisildioximin s. S. 200. — Verbindung mit „Pseudonitroanthragallol" $C_5H_5N + C_{14}H_9O_8N$ s. Bd. VIII, S. 506. — Verbindungen mit Metallformiaten, Metallcyaniden, Metallacetaten, -dichloracetaten und -trichloracetaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Verbindungen mit Chromchlorid und Acetonitril bezw. Propionitril s. S. 198. — Salz der Dichloressigsäure $C_5H_5N + C_2H_2O_2Cl_2$. Zerfließliche Krystalle. F: 53° (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 319). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — Salz der Trichloressigsäure $C_5H_5N + C_2HO_2Cl_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 112° (R., *A.* **326**, 312). Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — Salz der p-Tolenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 496) $C_5H_5N + C_8H_8O_2N_4$. Krystallinisch (LOSSEN, *A.* **297**, 352). Verpufft bei mäßigem Erhitzen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz des inakt. Zimtsäuredibromids $C_5H_5N + 2C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle. F: 138° (HIRSCH, *B.* **27**, 886). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Salz der α-Jod-zimtsäure (Bd. IX, S. 603) $C_5H_5N + C_9H_7O_2I$. Gelbliches Pulver; krystallisiert aus verd. Mineralsäuren teilweise in Form farbloser Blättchen. F: 165° bis 166° (Zers.) (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 504). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. — Oxalat $C_5H_5N + C_2H_2O_4$. F: 151—152° (ANSELMINO, *C.* **1904** I, 505). — Verbindungen mit Metalloxalaten s. S. 192, 195, 204, mit Chrom(III)-malonat s. S. 198. — Salz der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure $C_5H_5N + C_4H_4O_4Br_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 137—138° (Zers.) (DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 914). — Salz der Fumarsäure $C_5H_5N + C_4H_4O_4$. Vgl. dazu LUTZ, *B.* **43** [1910], 2637. — Salz der Bromfumarsäure $C_5H_5N + C_4H_3O_4Br$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 200° (D., *C. r.* **137**, 1065; *Bl.* [3] **31**, 916; vgl. a. PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43** [1910], 2931. — Salz der Acetylendicarbonsäure $C_5H_5N + C_4H_2O_4$. Vgl. dazu D., *C. r.* **137**, 1065; *Bl.* [3] **31**, 915; PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43** [1910], 2932; PF., *B.* **48** [1915], 1057. — Phthalat $2C_5H_5N + C_8H_6O_4$. Krystalle. F: 109° (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1162). — Salz des 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-äthylesters-(2) $C_5H_5N + C_{20}H_{16}O_4$. Tafeln. F: 150—152° (PFEIFFER, MÖLLER, *B.* **40**, 3843). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 100° in die Komponenten. — Verbindung mit Phosgen $2C_5H_5N + COCl_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Pyridin mit Phosgen in Toluol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 828), mit Kohlensäure-bis-trichlormethylester in Äther (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 109933; *C.* **1900** II, 460; *Frdl.* **5**, 730), mit Chlorameisensäuretrichlormethylester in Benzol (Ch. F. v. H.) oder mit Chlorameisensäurephenylester (MOREL).

Citronengelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Wird durch Wasser zersetzt; reagiert mit Alkoholen und Phenolen meist unter Bildung von Kohlensäureestern (Ch. F. v. H., D. R. P. 109933, 117346; *C.* **1900** II, 460; **1901** I, 429; *Frdl.* **5**, 730, 954; BAYER & Co., D. R. P. 117625; *C.* **1901** I, 428; *Frdl.* **6**, 1162). Gibt mit Benzylalkohol Benzylchlorid (Ch. F. v. H., D. R. P. 117346). Liefert mit Benzaldehyd Benzalchlorid (Ch. F. v. H.). Einw. auf Salicylsäure: Ch. F. v. H. — Verbindung mit Thioharnstoff und Platin(II)-chlorid s. S. 205. — Rhodanid $C_5H_5N + HSCN$. Sehr hygroskopische Krystalle (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 372). Sehr leicht löslich in Wasser. — Verbindungen von Pyridin mit Metallrhodaniden s. unter den Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren, S. 191ff. — Verbindungen von Pyridin mit Metall-Lactaten s. S. 193, 200. — Salz der Cyclogallipharsäure (Bd. X, S. 41) $C_5H_5N + C_{21}H_{34}O_3$. F: 80° (KUNZ-KRAUSE, SCHELLE, *Ar.* **242**, 263; *J. pr.* [2] **69**, 394). — Verbindungen von Pyridin mit Metallsalicylaten s. S. 192, 195, 196. — Salz der Benzoylsalicylsäure $C_5H_5N + C_{14}H_{10}O_4$(?). Platten (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3362). — Salz der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 360). Nadeln. F: 83° (STOERMER, *B.* **41**, 338). — Salz der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (Bd. X, S. 361). Krystalle. F: 62° (ST.). Zerfällt beim Aufbewahren rasch in die Komponenten. — Tartrat $C_5H_5N + C_4H_6O_6$. F: 154° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). — Salz der O.O-Diacetyl-d-weinsäure $C_5H_5N + C_8H_{10}O_8$. *B.* Aus [O.O-Diacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) und wasserhaltigem Pyridin (WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1144). Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. — Citrat $C_5H_5N + C_6H_8O_7$. F: 123° (A.). — Verbindungen von Pyridin mit den Kupfersalzen von Phenolsulfonsäuren und Oxytoluolsulfonsäuren s. S. 192. — Verbindungen mit Äthylamin und Platin(II)-chlorid s. S. 205, 206. — Salz der Oxanilsäure. Krystalle. F: 132—133° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1237). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther. — Verbindung mit Diphenylcarbamidsäurechlorid $C_5H_5N + C_{13}H_{10}ONCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Färbt sich am Licht rasch rot. Schmilzt unter Zersetzung bei 105—110° (HERZOG, *B.* **40**, 1832). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich; wird bei der Wasserdampfdestillation in Diphenylamin, Kohlendioxyd und Pyridinhydrochlorid gespalten. Liefert mit Phenolen Diphenylcarbamidsäurearylester. — Salz des Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-bis-[4-nitro-anilids] $C_5H_5N + C_{18}H_{14}O_{11}N_4S_3$. *B.* Neben Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-tris-[4-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 727) beim Erhitzen von Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid mit 3 Mol 4-Nitro-anilin in Pyridin (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97**, 54). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. Gibt mit Natronlauge eine gelbe Lösung. — Verbindung mit 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_{12}O_2N_4$. Rotbraune Nadeln (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 645). — Salz der 4.6.3'-Trinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_5H_5N + C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ziegelrote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz (aus Alkohol) (CUTTITTA, *G.* **36** I, 329). Triklin (RANFALDI, *G.* **36** I, 329; *R. A. L.* [5] **15** I, 717; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 662). F: 200°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Verbindungen mit [d-Glykose]-phenylhydrazon, [d-Galaktose]-phenylhydrazon und [d-Fructose]-phenylhydrazon s. Bd. XV, S. 222, 224, 225; Verbindungen mit [d-Galaktose]-phenylbenzylhydrazon und dessen Pentaacetat s. Bd. XV, S. 538. — Verbindung mit Diäthylzinndichlorid $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Prismen (aus Pyridin oder absol. Alkohol). F: ca. 130° (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 93). Schwer löslich in Äther und Benzol. Verliert an der Luft Pyridin. — Verbindung mit Diäthylzinndibromid $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Prismen oder Tafeln (aus Pyridin). F: 140° (Zers.) (W.). — Verbindung mit Diäthylzinndijodid $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnI_2$. Prismen (aus Pyridin). F: ca. 117° (W., *Z. a. Ch.* **17**, 94). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin. Unbeständig. — Verbindung mit Methylmagnesiumjodid-ätherat $2C_5H_5N + CH_3\cdot MgI + C_4H_{10}O$. Feinpulveriger Niederschlag; schwer löslich in Äther, unlöslich in anderen Lösungsmitteln; zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft; entwickelt bei der Einw. von Wasser Methan (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 101, 103; *G.* **34** II, 422). Liefert mit Benzaldehyd Methylphenylcarbinol, Styrol und Bis-α-phenäthyl-äther (O., *R. A. L.* [5] **13** II, 103; *G.* **34** II, 424; **37** II, 359). — Verbindung mit Äthylmagnesiumjodid und Nitrobenzol $C_5H_5N + C_2H_5\cdot MgI + C_6H_5O_2N$ bezw. $C_5H_5N + C_6H_5\cdot N(:O)(O\cdot MgI)\cdot C_2H_5$. Gelbliches Pulver (O., *R. A. L.* [5] **13** II, 221; *G.* **34** II, 438). — Verbindung mit Acetylenylmagnesiumbromid-ätherat $C_5H_5N + CH\colon C\cdot MgBr + C_4H_{10}O$. Gelb; ziemlich unbeständig (O., *R. A. L.* [5] **13** II, 189; *G.* **34** II, 431; **38** I, 628). — Verbindung mit Phenylmagnesiumbromid-ätherat $2C_5H_5N + C_6H_5\cdot MgBr + C_4H_{10}O$. Schmutzig weißes Pulver. Schwer löslich in Äther, unlöslich in anderen Lösungsmitteln; zersetzt sich an der Luft; gibt bei der Einw. von Wasser Benzol (O., *R. A. L.* [5] **13** II, 105; *G.* **34** II, 426). Liefert mit Benzaldehyd Benzhydrol, Dibenzhydryläther, Benzylalkohol, Dibenzyläther und α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan (O., *G.* **37** II, 362). — Verbindung mit 2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid s. Bd. XVI, S. 960. — Verbindung mit 2-Hydroxymercuri-[aci-4.6-dinitro-phenol]-anhydrid s. Bd. XVI, S. 961.

b) Verbindungen mit heterocyclischen Stoffen.

Verbindung mit Oxymaleinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 554) $C_5H_5N + C_4H_2O_4$. *B.* Aus [O.O-Diacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) durch Erwärmen mit wasserfreiem Pyridin und Eisessig (WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1145; W., LIPS, *B.* **40**, 2294). Durch Erwärmen von Acetoxymaleinsäureanhydrid (Bd. XVIII, S. 84) mit Eisessig und Pyridin (W., OE., *B.* **34**, 1147). Krystalle (aus Pyridin). F: 108—110°; zersetzt sich selbst im Vakuumexsiccator; zerfließt an der Luft (W., OE.). Liefert bei der Einw. von 12%iger Schwefelsäure Oxymaleinsäure (Bd. III, S. 778), bei der Einw. von 30%iger Schwefelsäure Oxyfumarsäure (Bd. III, S. 778) (W., OE.). Gibt mit Acetylchlorid Acetoxymaleinsäureanhydrid (W., OE.). Liefert mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur Brenztraubensäureanilid (W., OE.; W., *B.* **40**, 2288); durch Einw. von p-Toluidin in absol. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man α-p-Toluidino-acrylsäure-p-toluidid (Bd. XII, S. 969) (W., *B.* **40**, 2292; W., FREUND, *B.* **40**, 2307). — Verbindung mit [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 95) $C_5H_5N + C_8HO_4Br_3$. Gelbe Krystalle. F: 215—216° (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 243). — Verbindung mit 7-Oxy-6-methoxy-cumarin (Chrysatropasäure) (Bd. XVIII, S. 99) $C_5H_5N + C_{10}H_8O_4$. Krystalle (KUNZ-KRAUSE, *B.* **31**, 1192; *Ar.* **236**, 565). Zerfällt bei 100—115° in die Komponenten. — Verbindung mit 2.6-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tetrahydropyron-oxim (Bd. XVIII, S. 123) $C_5H_5N + C_{21}H_{25}O_4N$. Krystalle. F: ca. 85° (PETRENKO-KRITSCHENKO, ROSENZWEIG, *B.* **32**, 1746; Ж. **31**, 562; *C.* **1899** II, 476). — Verbindung mit Oxalcitronensäurelacton-triäthylester (Bd. XVIII, S. 512) $C_5H_5N + C_{14}H_{18}O_9$. *B.* Aus Oxalessigester und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 361). — Krystalle. F: 83°. — Verbindung mit Ferro-furil-dioximin s. S. 200. — Verbindung mit Piperidin und Platin (II)-chlorid [PtPy($C_5H_{11}N$)Cl_2]. *B.* Aus K[PtPyCl_3] (S. 206) und Piperidin (WERNER, *Z. a. Ch.* **15**, 141). Hellgelbes Pulver. — Verbindung mit Piperidin und Platin (IV)-chlorid [PtPy($C_5H_{11}N$)Cl_4]. *B.* Aus K[PtPyCl_5] (S. 207) und Piperidin (W.). Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. — Verbindung mit Pyrrylmagnesiumjodid $2C_5H_5N + C_4H_4N\cdot MgI$ s. S. 163.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Pyridin.

Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$(?) (dimeres Pyridin(?), Dipyridin). Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (WEIDEL, RUSSO, *M.* **3**, 881). — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Natrium (W., R., *M.* **3**, 851, 880; ANDERSON, *A.* **154**, 271, 281; RAMSAY, *J.* **1878**, 439; vgl. dagegen SMITH, *Am. Soc.* **46** [1924], 414). — Geruchloses Öl. Erstarrt nicht bei —25°; Kp_{735}: 286—290° (unkorr.; geringe Zersetzung); leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., R.). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (W., R.). — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Gelbe, undeutliche Krystalle (RA.; W., R.).

Bishydroxymethylat der Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$, $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_{10}N_2(CH_3)_2(OH)_2$. — Dijodid $C_{12}H_{16}N_2I_2$. Rotes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther (RAMSAY, *J.* **1878**, 440). — $C_{12}H_{16}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Niederschlag.

Verbindung $C_{10}HN_2Cl_{11}$. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, *Soc.* **79**, 902. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf mit Chlorwasserstoff gesättigtes Pyridin bei 115—120° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **75**, 982). — Krystalle (aus Chloroform). F: 187° bis 188° (unkorr.); leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin (S., D., *Soc.* **75**, 983). — Beim Erhitzen bis auf 300° bei 15—20 mm Druck entsteht Pentachlor-pyridin (S., D., *Soc.* **79**, 904). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Aceton und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Essigsäure die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$ (S., D., *Soc.* **79**, 905). Liefert beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig (S., D., *Soc.* **75**, 983), bei vorsichtiger Einw. von Schwefelsäure sowie bei der Destillation mit Benzoesäure (S., D., *Soc.* **79**, 902) die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$.

Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$. Zur Konstitution vgl. S., D., *Soc.* **79**, 902. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (S., D., *Soc.* **75**, 984). — *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung (s. o.). — Krystalle. F: 171—172°; leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (S., D., *Soc.* **75**, 984). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck die Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$, Pentachlorpyridin und Chlor (S., D., *Soc.* **79**, 905). Beim Behandeln mit überschüssiger 10%iger Natronlauge und folgenden Destillieren mit Wasserdampf entsteht 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin (Syst. No. 3393) (S., D., *Soc.* **79**, 903). Gibt bei der Einw. von 80%iger Schwefelsäure die Verbindung $C_{10}HO_2N_2Cl_7$ und 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin (S., D., *Soc.* **79**, 903).

Verbindung $C_{10}HON_2Cl_7$. Zur Konstitution vgl. S., D., *Soc.* **79**, 902. — *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Chlor auf mit Chlorwasserstoff gesättigtes Pyridin bei 115° bis 120° und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (S., D., *Soc.* **75**, 982, 984). Aus

der Verbindung $C_{10}HN_2Cl_{11}$ durch Reduktion mit Zinnchlorür in Aceton und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Essigsäure (S., D., *Soc.* **79**, 905). Aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (S. 210) beim Erhitzen unter vermindertem Druck (S., D., *Soc.* **79**, 905). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Chloroform). F: 228° (unkorr.) (S., D., *Soc.* **75**, 985).

Verbindung $C_{10}HO_2N_2Cl_7$. Zur Konstitution vgl. S., D., *Soc.* **79**, 902. — *B.* Aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (S. 210) durch Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure (S., D., *Soc.* **79**, 903). — Würfel (aus Eisessig). F: 146—147° (unkorr.).

Verbindung $Na_3C_5H_8O_9NS_3$ [vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 2.4.6-Trioxy-piperidins $C_5H_8N(O\cdot SO_2Na)_3$]. *B.* Durch 24—30-stdg. Kochen von Pyridin mit 10 Tln. 40%iger Natriumdisulfit-Lösung (BUCHERER, SCHENKEL, *B.* **41**, 1349; B., D. R. P. 208638; *C.* **1909** I, 1679; *Frdl.* **9**, 1102). — Schuppen mit 2 H_2O (aus wenig Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 235°, bei langsamem Erhitzen schon von 115° an unter Abspaltung von Pyridin (B., SCH.). Zersetzt sich bei der Einw. von Alkalien in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Bildung von Ammoniak, schwefliger Säure und Glutacondialdehyd (B., SCH.; vgl. SCH., *B.* **43** [1910], 2598). Ebenso wird bei Einw. verd. Säuren in der Kälte langsam, in der Wärme rasch Schwefeldioxyd abgespalten (B., SCH.).

Verbindung $C_{13}H_{13}N$ [vielleicht Tetravinylpyridin $(CH_2:CH)_4C_5HN$]. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Pyridin und Äthyljodid bei 300° (KARAU, *B.* **25**, 2776). — Hellgelbes Öl. Kp: 276—278°. D°: 1,0515. — $C_{13}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 148°. — $C_{13}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 146°. — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. F: 175°. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Jod, Brenzcatechin und Pyridin in wenig Alkohol (ORTOLEVA, *G.* **32** I, 449). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243—245°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Essigester; löslich in alkoh. Kalilauge mit violetter, in wäßr. Alkalien mit roter Farbe; wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt; erst bei längerem Erhitzen wird Pyridin abgespalten. Krystallisiert aus siedender konzentrierter Salzsäure beim Abkühlen unverändert aus. Liefert beim Umkrystallisieren aus Wasser das Hydrat (s. u.) und eine gelbe, oberhalb 263° schmelzende Verbindung. Gibt in verdünnter wäßriger Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung. Silbernitrat fällt quantitativ Silberjodid. — $C_{11}H_{10}O_2NI + H_2O$. *B.* s. o. Farblose Nadeln, die bei 100° ihr Wasser verlieren und auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in die gelbe Form übergehen (O.).

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_3NI = C_{11}H_9O_2NI\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$ beim Kochen mit Acetanhydrid bis zur völligen Lösung (O., *G.* **32** I, 451). — Blaßgelbe Schuppen (aus Wasser oder Alkohol). F: 205—207°. Unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit blutroter Farbe. Silbernitrat fällt quantitativ Silberjodid. Gibt keine Färbung mit Ferrichlorid.

Verbindung $C_{11}H_{12}O_2NF_3$. *B.* Man fügt tropfenweise einen kleinen Überschuß von konz. Fluorwasserstoffsäure zu einer Mischung von Chinon mit Pyridin (ORTOLEVA, *G.* **33** I, 165). — Gelbe Schuppen (aus Wasser). F: 240—242° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NCl$. *B.* Bei Zusatz von konz. Salzsäure zu einer Lösung von Chinon in Pyridin (ORTOLEVA, DI STEFANO, *G.* **31** II, 264). Aus der Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$ (s. u.) durch Kochen mit konz. Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure zu ihrer alkal. Lösung (O., DI ST.). — Nadeln (aus Wasser). F: 223—225°. Löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in Alkalien mit intensiv roter Farbe.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NBr$. *B.* Bei Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung von Chinon in Pyridin (O., DI ST., *G.* **31** II, 264). — Gelbbraune Nadeln. F: 230°.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$. *B.* Bei Einw. von Jod und Hydrochinon auf Pyridin in Alkohol (O., DI ST., *G.* **31** II, 261). Beim Eindampfen einer wäßr. Chinon-Lösung mit überschüssigem Pyridinhydrojodid bezw. bei Zusatz von konz. Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Chinon in Pyridin (O., DI ST.). — Nadeln + aq (aus Wasser). F: 254°. Unlöslich in Äther, Essigester und Chloroform, löslich in Alkohol und warmem Wasser. Löslich in alkoh. Kalilauge mit violetter, in wäßr. Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe. Schweflige Säure fällt aus den wäßrig-alkalischen Lösungen die Verbindung unverändert wieder aus. Wird erst beim Kochen der alkal. Lösung allmählich zersetzt.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_3NI = C_{11}H_9O_2NI\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NI$ mit Acetanhydrid bis zur vollständigen Lösung (O., DI ST., *G.* **31** II, 263). — Gelbliche Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 165—168°. In Alkalien mit roter Farbe löslich. Die Lösungen in Alkalicarbonaten sind kurze Zeit farblos, färben sich aber alsbald rot.

Verbindung $C_{11}H_{10}O_5N_2$. *B.* Bei Zugabe von verd. Salpetersäure zu einer Mischung von Pyridin und Chinon (ORTOLEVA, *G.* **33** I, 166). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212—214°.

Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$. Zur Zusammensetzung s. IMBERT, *C. r.* **133**, 937. — *B.* Man trägt in siedenden Essigester Chloranil und Pyridin ein und versetzt mit verd. Essigsäure, sobald die Flüssigkeit sich rot zu färben und zu trüben beginnt (I., *C. r.* **133**, 162). — Rote Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, Äther und Benzol; unzersetzt löslich in konz. Säuren und Alkalilaugen; Ferrichlorid färbt die wäßr. Lösung nicht (I., *C. r.* **133**, 163). — Bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht die Verbindung $C_{10}H_4O_3NCl_3 + HCl$ (I., *C. r.* **133**, 937). Gibt beim Erhitzen mit Schwefeldioxyd-Lösung die Verbindungen $C_{11}H_7O_3NCl_2$ und $C_{11}H_8O_6NClS$ (I., *C. r.* **133**, 633). Liefert bei der Einw. von siedender, wäßriger oder alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz der Verbindung $C_{11}H_6O_4NCl$ (I., *C. r.* **133**, 233).

Verbindung $C_{11}H_7O_3NCl_2$. *B.* Bei der Reduktion der Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ mit Schwefeldioxyd (I., *C. r.* **133**, 634). — Sulfat $C_{11}H_7O_3NCl_2 + H_2SO_4$. Farblose Krystalle, die sich an der Luft röten. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{11}H_8O_6NClS$. *B.* Bei Behandlung der Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ mit Schwefeldioxyd (I., *C. r.* **133**, 633). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{10}H_4O_3NCl_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Oxydation der Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ mit Salzsäure und Kaliumchlorat (I., *C. r.* **133**, 937). — $C_{10}H_4O_3NCl_3 + HCl$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — Produkte der Einw. von o-Toluylendiamin und von Phenylhydrazin s. u.

Verbindung $C_{24}H_{19}ON_5Cl_2$. *B.* Bei Einw. von o-Toluylendiamin-acetat auf die Verbindung $C_{10}H_4O_3NCl_3 + HCl$ (I., *C. r.* **133**, 939). — Braune Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure.

Verbindung $C_{34}H_{29}N_9Cl_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazinacetat auf die Verbindung $C_{10}H_4O_3NCl_3 + HCl$ (I., *C. r.* **133**, 938). — Braune Krystalle. Löslich in Alkohol mit roter Farbe, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{11}H_6O_4NCl$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure (I., *C. r.* **133**, 234). — Orangerote, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in siedendem Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Rot umschlägt. Wird durch Schwefeldioxyd sehr schwer, durch Zink und Schwefelsäure leichter reduziert. Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid die Verbindung $C_{13}H_{10}O_4NCl$ (s. u.); die Reaktion mit Benzoylchlorid verläuft anscheinend analog. — $NaC_{11}H_5O_4NCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_5O_4NCl$. Orangegelbe, mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit weinroter Farbe, unlöslich in Alkohol. — $AgC_{11}H_5O_4NCl$. Dunkelbrauner Niederschlag.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4NCl$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Verbindung $C_{11}H_6O_4NCl$ mit Äthyljodid in Alkohol (I., *C. r.* **133**, 235). — Rote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure.

Verbindung $C_{11}H_5O_3NBr_2$. *B.* Man versetzt eine heiße Suspension von Bromanil in Essigester mit Pyridin und Essigsäure und kocht mehrere Stunden lang (IMBERT, *C. r.* **133**, 164). — Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_6N_4S_4$. *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung und anderen Produkten beim Leiten von Schwefeldioxyd über ein Pyridin-Benzoylchlorid-Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß oder beim Erwärmen von Pyridin mit Benzoylchlorid und Natriumsulfit oder $Na_2S_2O_4$ (BINZ, MARX, *B.* **40**, 3857, 3859). — Gelbe, krystallinische Masse. F: 242° (Zers.). — Geht beim Erwärmen mit Natronlauge, Pyridin oder Amylalkohol in die nachstehende Verbindung über.

Verbindung $C_{11}H_{10}N_2S$. *B.* s. o. — Rote Prismen (aus Methylalkohol). F: 259° (B., M., *B.* **40**, 3858). Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{20}H_{17}O_2N$. *B.* Bei 6—7-wöchigem Aufbewahren eines Gemisches von Acetophenon, Benzoylchlorid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (CLAISEN, HAASE, *B.* **36**, 3676). — Gelbe Prismen. F: 110°. Zersetzt sich oberhalb 230° unter Verbreitung von Pyridingeruch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, löslich in heißem Methylalkohol. Bildet beim Umlösen aus Alkohol fast farblose Krystalle, die nach dem Trocknen wieder gelb werden. Gibt mit siedender verdünnter Schwefelsäure Acetophenon, Benzoesäure und Pyridinsulfat; mit konz. Salzsäure tritt Geruch nach Benzoylchlorid auf.

Verbindung $C_{13}H_{14}O_4NI$. *B.* Aus Dehydracetsäure (Bd. XVII, S. 559), Pyridin und Jod in Alkohol, neben einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_8$ (Bd. XVII, S. 562) (ORTOLEVA, VASSALLO, *G.* **34** I, 343). — Graue Schuppen (aus siedendem Wasser). F: 234° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig; unverändert löslich in siedender konzentrierter Salzsäure. — Gibt bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure die Verbindung $C_{21}H_{19}O_8N$ und Triacetsäurelacton (Bd. XVII, S. 442).

Verbindung $C_{21}H_{19}O_8N$. *B.* Aus der Verbindung $C_{13}H_{14}O_4NI$ (s. o.) bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalilauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (ORTOLEVA, VASSALLO, *G.* **34** I, 345). — Schuppen (aus siedendem Wasser). Verkohlt oberhalb 220°.

Verbindungen vom Typus der N-Alkyl-pyridiniumhydroxyde.

Pyridin - hydroxymethylat, N - Methyl - pyridiniumhydroxyd $C_6H_9ON = C_5H_5N(CH_3)\cdot OH$. *V.* u. *B.* Findet sich als Salz im normalen Menschenharn nach Genuß von Tabak oder Kaffee (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **49**, 84; *Z. Nahr.-Genußm.* **13**, 177; *C.* **1907** I,1058); findet sich nach Verfütterung von Pyridinacetat im Harn von Hunden (HIS, *Ar. Pth.* **22**, 254; *J. Th.* **1887**, 81; COHN, *H.* **18**, 116; *B.* **27**, 2906; ABDERHALDEN, BRAHM, SCHITTENHELM, *H.* **59**, 33; ABD., BR., *H.* **62**, 133) oder Hühnern (HOSHIAI, *H.* **62**, 118). Die Salze bilden sich beim Erhitzen von chlorwasserstoffgesättigtem Pyridin mit Methylalkohol im Rohr auf 230° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 591), beim Einleiten von Methylbromid in gekühltes Pyridin (TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 563), bei Einw. von Methyljodid auf Pyridin (LANGE, *B.* **18**, 3438; PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 91). Bei 24-stdg. Aufbewahren von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid, gelöst in 10 Tln. Wasser, mit 2 Tln. 33%iger Methylamin-Lösung oder beim Kochen von salzsaurem Glutacondialdehyd-methylimid-[2.4-dinitro-anil] (Bd. XII, S. 753) mit 10%iger Salzsäure (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 372). Bei der Oxydation von Scopolin (Syst. No. 4219) mit Chromtrioxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung (E. SCHMIDT, *Ar.* **243**, 577). Die freie Base erhält man aus dem Chlorid (HIS) oder aus dem Jodid (HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3116) durch Zersetzen mit Silberoxyd. — Die wäßr. Lösung der freien Base gibt bei vorsichtigem Einengen eine farb- und geruchlose, nicht flüchtige, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die sich bei weiterem Eindampfen zersetzt (HIS; HA., KALB). Die Base ist schon bei mäßiger Verdünnung nahezu vollständig dissoziiert (HA., KALB). Elektrische Leitfähigkeit der freien Base in wäßr. Lösung: HA., KALB. Ist für Katzen und Kaninchen stark giftig; erscheint im Harn dieser Tiere nach Verfütterung in kleineren Dosen unverändert (KOHLRAUSCH, *Zentralblatt f. Physiologie* **23**, 146). Das Jodid gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung N-Methyl-α-pyridon (Syst. No. 3181) (DECKER, *J. pr.* [2] **47**, 29; *B.* **25**, 444). Bei der Destillation des Jodids mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bildet sich in geringer Menge 1-Methyl-1.2-dihydropyridin (S. 170) (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1498; **17**, 1908; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568). Beim Erhitzen des Jodids im Rohr auf 290—300° erhält man α-Picolin und γ-Picolin (LANGE; LADENBURG, *A.* **247**, 7, 12). — Chlorid $C_6H_8N\cdot Cl + aq$ (?). Sirup, der nach längerem Stehen über Phosphorsäureanhydrid farblose, äußerst zerfließliche Nadeln abscheidet (OSTERMAYER, *B.* **18**, 591). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (HIS). — $C_6H_8N\cdot Cl + ICl$ oder $C_6H_8N\cdot I + 2Cl$. *B.* Bei Einw. von Chlorjod auf das Chlorid in verdünnt-salzsaurer Lösung (O.) oder von Chlor auf das in Wasser gelöste Jodid (BALLY, *B.* **21**, 1772). Gelbe Blättchen (aus warmem Alkohol). F: 90° (B.). Wird beim Kochen mit Wasser in das Chlorid $C_6H_8N\cdot Cl$ übergeführt (B.). — $C_6H_8N\cdot Cl + ICl_3$ oder $C_6H_8N\cdot I + 4Cl$. *B.* Bei Einw. von Chlor auf das Salz $C_6H_8N\cdot Cl + ICl$ unter Zusatz von verdünnter Kalilauge (B.) oder auf N-Methyl-pyridiniumjodid in wäßr. Lösung (TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 561). Hellgelbe Nadeln. F: 179—180° (B.), 185° (TR., DIEHL). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das Chlorid $C_6H_8N\cdot Cl$ über (B.). — $C_6H_8N\cdot Br + \frac{1}{2}H_2O$. Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). F: 135,5° (Zers.); löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (TR., DIEHL). — $C_6H_8N\cdot Br + 2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Bromids (TR., DIEHL). Hellgelber Niederschlag. — $C_6H_8N\cdot Br + Br$. Gelb. F: 82—83° (TR., DIEHL). — $C_6H_8N\cdot Br + 2Br$ vom Schmelzpunkt 55°. *B.* Beim Bromieren von N-Methyl-pyridiniumchlorid (TR., DIEHL; vgl. O.). Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). — $C_6H_8N\cdot Br + 2Br$ vom Schmelzpunkt 66°. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in die wäßr. Lösung von N-Methyl-pyridiniumbromid (TR., DIEHL). Dunkelorangefarbene, krystallinische Masse; löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther (TR., DIEHL). — $C_6H_8N\cdot I$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Aceton). Farblos (HANTZSCH, *B.* **42**, 81). Stark hygroskopisch (SCHMIDT, *Ar.* **243**, 583). Wird bei etwa 100° gelb und schmilzt bei 116° (HA.), 117° (PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 91), 118° (SCHM.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff (PR.). Die Lösungen in Wasser sind farblos, die Lösungen in Alkohol und Chloroform zeigen gelbe Farbe (HA.). Kryoskopisches Verhalten

in Wasser und Diphenylamin: TINKLER, *Soc.* **95**, 923. — $C_6H_8N\cdot I + 2Br$ oder $C_6H_8N\cdot Br + IBr$. *B.* Beim Einleiten eines mit Bromdampf beladenen Kohlendioxydstroms in die wäßr. Lösung des Jodids (TR., DIEHL). Orangegelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 61—62°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther (TR., DIEHL). — $C_6H_8N\cdot I + 4I$. *B.* Beim Eintragen von Pyridin in eine mit Methyljodid versetzte alkoholische Jod-Lösung (TR., *Am. Soc.* **19**, 322; vgl. PR., TR., *Am. Soc.* **17**, 859) sowie beim Versetzen einer wäßr. Lösung von N-Methyl-pyridiniumbromid mit einer alkoh. Jod-Lösung oder mit Jodkaliumjodid-Lösung (TR., DIEHL). Grüne Krystalle. F: 44,5° (TR.; vgl. PR., TR.). — $C_6H_8N\cdot I + 6I$. *B.* Aus N-Methyl-pyridiniumjodid und überschüssigem Jod in heiß gesättigter alkoholischer Lösung (TR.). Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 26°. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol (TR.). — $C_6H_8N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 252—253° (O.), 250—251° (SCHM.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser (HIS, *Ar. Pth.* **22**, 256). — $C_6H_8N\cdot Cl + FeCl_3$. *B.* Beim Versetzen einer möglichst konzentrierten Lösung von N-Methyl-pyridiniumchlorid mit überschüssiger 50%iger Eisenchlorid-Lösung und Zutropfen von rauchender Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 537, 539). Gelbe Nadeln (SCHO.). — $2C_6H_8N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln oder Prismen. F: 211° (COHN, *M.* **18**, 117; *B.* **27**, 2906), 210—212° (SCHM.), 205—207° (B.), 205° (Zers.) (KUTSCHER, LOHMANN, *Z. Nahr.-Genußm.* **13**, 178), 203—204° (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 373), 202—203° (LANGE, *B.* **18**, 3438). — Pikrat $C_6H_8N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$(?). Grünlichgelbe Nadeln. F: 34° (O.).

Pyridin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = C_5H_5N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von picolinsaurem Kalium mit Äthyljodid, neben Picolinsäure-äthylbetain (Syst. No. 3249) (H. MEYER, *M.* **15**, 171). Beim Erhitzen von picolinsaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium und etwas Alkohol im Autoklaven auf 150° (MEY.). Beim Erhitzen von Picolinsäure-äthylbetain bei Gegenwart von Wasser (MEY.). Beim Erhitzen von Pyridin mit äthylschwefelsaurem Kalium im Rohr auf 140° (MEY.). Das Bromid erhält man beim Kochen von Pyridin mit überschüssigem Äthylbromid (TROWBRIDGE, DIEHL, *Am. Soc.* **19**, 563). Das Jodid entsteht aus Pyridin bei Einw. von Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 92; vgl. ANDERSON, *A.* **94**, 364; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **40**, 277). — Gelblicher Sirup. — Das Jodid liefert bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung N-Äthyl-α-pyridon (Syst. No. 3181) (DECKER, *J. pr.* [2] **47**, 30; *B.* **25**, 444). Beim Destillieren des Jodids mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser entsteht in geringer Menge 1-Äthyl-1.2-dihydro-pyridin (S. 170) (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1500; **17**, 1908; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2569). Beim Erhitzen des Jodids im Rohr auf 290—300° erhält man Pyridin, 2-Äthyl-pyridin, 4-Äthyl-pyridin, 2.4-Diäthyl-pyridin, Äthylbenzol, Ammoniak und andere Produkte (LADENBURG, *B.* **16**, 1410, 2059; **18**, 2961; *A.* **247**, 2, 13, 18, 48). — $C_7H_{10}N\cdot Cl + ICl$ oder $C_7H_{10}N\cdot I + 2Cl$. *B.* Aus dem Salz $C_7H_{10}N\cdot Cl + ICl_3$ durch Erhitzen auf 130—150° oder bei Einw. von ICl + HCl auf N-Äthyl-pyridiniumchlorid in wäßr. Lösung (WERNER, *Soc.* **89**, 1637). Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 35° (W.). — $C_7H_{10}N\cdot Cl + ICl_3$ oder $C_7H_{10}N\cdot I + 4Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Äthyl-pyridiniumjodid in einem Gemisch aus Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff (W.) oder in Wasser (TR., D.). Gelbes, krystallinisches Pulver. F: 123° (TR., D.; vgl. W.). Geht beim Erhitzen auf 130—150° in das Salz $C_7H_{10}N\cdot Cl + ICl$ über (W.). — Bromid $C_7H_{10}N\cdot Br$. Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (TR., D.). — $C_7H_{10}N\cdot Br + 2Br$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von N-Äthyl-pyridiniumbromid (TR., D.). Dunkelorangefarbene, krystallinische Masse. F: 35°; löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Wasser und Äther (TR., D.). — $C_7H_{10}N\cdot Br + 2Br + 2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von N-Äthyl-pyridiniumchlorid (TR., D.). Braunrote Blättchen. F: 15°; löslich in Alkohol (TR., D.). — Jodid $C_7H_{10}N\cdot I$. Täfelchen (aus Alkohol + Äther). F: 90,5° [1]) (PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 92). Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (PR.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 2Br$ oder $C_7H_{10}N\cdot Br + IBr$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von N-Äthyl-pyridiniumjodid (TR., D.). Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 25—26°; löslich in Alkohol (TR., D.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 2I$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von N-Äthyl-pyridiniumjodid mit Jod in Alkohol (TR., *Am. Soc.* **19**, 329). Bläulichschwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 51° (TR.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 4I$(?). *B.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Jod und Alkohol im Rohr auf 175° (TR.). Schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 83° (TR.). — $C_7H_{10}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 141°; ziemlich schwer löslich in Wasser (MEY.). — $C_7H_{10}N\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus siedendem, salzsäurehaltigem

---

[1]) In der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HANTZSCH, *B.* **52**, 1546 wird der Schmelzpunkt 90,5° bestätigt. Die Angabe von E. A. WERNER, *Soc.* **89**, 1636 (F: 236°) muß daher auf einem Irrtum beruhen.

Alkohol). F: 111,5° (MEY.). — $2C_7H_{10}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (MEY.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 663). F: 193° (MEY.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in einem Gemisch aus Äther und Alkohol (ANDERSON).

N-[β-Jod-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{10}ONI = C_5H_5N(CH_2\cdot CH_2I)\cdot OH$. — Jodid $C_7H_9IN\cdot I$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumchlorid mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140° (COPPOLA, *G.* **15**, 332). Farblose Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich am Licht durch Jod-Abspaltung gelb. Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd N-Vinyl-pyridiniumhydroxyd (s. u.).

Pyridin-hydroxypropylat, N-Propyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = C_5H_5N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_8H_{12}N\cdot I$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Pyridin mit Propyljodid im Rohr auf 130° (PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 92). Zerfließliche Tafeln (aus warmem Alkohol). F: 52—53° (P.). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther und Chloroform (P.). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Base (P., BAER, *Am. Soc.* **18**, 248).

Pyridin-hydroxyisopropylat, N-Isopropyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = C_5H_5N[CH(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Isopropyljodid im Rohr auf 130° (PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 93); es liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Base (PR., BAER, *Am. Soc.* **18**, 249). — Beim Erhitzen des Jodids im Rohr auf 290—300° erhält man 2-Isopropyl-pyridin und 4-Isopropyl-pyridin (LADENBURG, SCHRADER, *B.* **17**, 1121; *A.* **247**, 22). — Jodid $C_8H_{12}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (PR.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther (PR.). — $2C_8H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (PR., B.).

Pyridin-hydroxybutylat, N-Butyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_5H_5N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Pyridin mit Butyljodid im Rohr auf 120—130° (LIPPERT, *A.* **276**, 182). — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $C_9H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 111°. Unlöslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und in Äther. — $2C_9H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205°.

N-sek.-Butyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_5H_5N[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Pyridin mit sek.-Butyljodid im Rohr auf 120—130° (LIPPERT, *A.* **276**, 184). — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. Nadeln. — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln. F: 129°. — $2C_9H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Säulen. F: 191°.

Pyridin-hydroxyisobutylat, N-Isobutyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_5H_5N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Pyridin mit Isobutyljodid im Rohr auf 120—130° (LIPPERT, *A.* **276**, 183). — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. Hygroskopische Nadeln. — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln. F: 139°. — $2C_9H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 220° (Zers.). Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

Pyridin-hydroxyisoamylat, N-Isoamyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_5H_5N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{16}N\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Isoamyljodid auf Pyridin (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1500). Beim Destillieren des Jodids mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Wasser erhält man in geringer Menge 1-Isoamyl-1.2-dihydro-pyridin (S. 170) (H.; vgl. DECKER, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568).

N-Vinyl-pyridiniumhydroxyd („Pyridinneurin") $C_7H_9ON = C_5H_5N(CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von N-[β-Jod-äthyl]-pyridiniumjodid mit feuchtem Silberoxyd (COPPOLA, *G.* **15**, 333). — $2C_7H_8N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Pyridin-hydroxyphenylat, N-Phenyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}ON = C_5H_5N(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) beim Schmelzen, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure oder beim Kochen mit Alkohol und Anilin (ZINCKE, *A.* **330**, 368, 370; Z., HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 316, 328, 329, 330; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 114). Das Chlorid entsteht ferner beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit Alkohol und Anilin (Z.). — Chlorid $C_{11}H_{10}N\cdot Cl + 1(?)H_2O$. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 105—106°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (Z., H., M.). — $(C_{11}H_{10}N)_2Cr_2O_7$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser) (Z., H., M.). Orangefarbene Blättchen (K.). F: 123° (K.), 162—163° (Z.,

H., M.). Zersetzt sich gegen 180° unter Verpuffung (Z., H., M.). — $C_{11}H_{10}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbliche Nadeln. F: 182° (K.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 143—145° (Z., H., M.). — $C_{11}H_{10}N\cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 158°; leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig (K.). — $C_{11}H_{10}N\cdot Br + FeCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 123°; sehr leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol (K.). — $2C_{11}H_{10}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 202—203° (Zers.) (Z., H., M.), 206° (K.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (Z., H., M.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (Z., H., M.).

N-[2-Chlor-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONCl = C_5H_5N(C_6H_4Cl)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 334). — Chlorid $C_{11}H_9ClN\cdot Cl + H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 88—93°. Leicht löslich. — $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 111° (Zers.). — $2C_{11}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 204—205°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. (aus Alkohol). F: 104—105°.

N-[4-Chlor-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONCl = C_5H_5N(C_6H_4Cl)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) mit 4-Chlor-anilin oder beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit 4-Chlor-anilin in Alkohol (Z., H., M., *A.* **333**, 332). — Chlorid $C_{11}H_9ClN\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 123—124°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Blätter (aus heißem Wasser). F: 192—193°. — $2C_{11}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 222—223° (Zers.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. (aus Alkohol). F: 143—144°.

N-[4-Chlor-2.6-dibrom-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_8ONClBr_2 = C_5H_5N(C_6H_2ClBr_2)\cdot OH$. *B.* Das Perbromid entsteht neben 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin bei der Einw. von Brom auf salzsaures Glutacondialdehyd-bis-[4-chlor-anil] (Bd. XII, S. 610) in methylalkoholischer Lösung (Z., H., M., *A.* **333**, 338). — Bromid $C_{11}H_7ClBr_2N\cdot Br$. *B.* Beim Erwärmen des Perbromids mit Aceton (Z., H., M.). Nadeln (aus heißem Wasser). F: 270—271° (Zers.). — Perbromid $C_{11}H_7ClBr_2N\cdot Br + 2Br$. Goldgelbe Blättchen. F: 217—219° (Zers.). — $(C_{11}H_7ClBr_2N)_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle (aus heißem Wasser). F: 151° (Zers.). — $2C_{11}H_7ClBr_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 266—268° (Zers.).

N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_8ONBr_3 = C_5H_5N(C_6H_2Br_3)\cdot OH$. *B.* Das Perbromid entsteht neben 2.4.6-Tribrom-anilin bei der Einw. von Brom auf salzsaures Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) in methylalkoholischer Lösung (ZINCKE, *A.* **330**, 370; Z., HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 336). — Bromid $C_{11}H_7Br_3N\cdot Br$. *B.* Beim Erwärmen des Perbromids mit Aceton (Z., H., M.). Nadeln (aus heißem Wasser). F: 310—312° (Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (Z., H., M.). — Perbromid $C_{11}H_7Br_3N\cdot Br + 2Br$. Gelbe Blättchen. F: 212—214° (Zers.) (Z., H., M.). — $(C_{11}H_7Br_3N)_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle (aus heißem Wasser). F: 160° (Zers.) (Z., H., M.).

N-[3-Nitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_5H_5N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[3-nitro-anil] (Bd. XII, S. 703) mit Nitrobenzol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 39). — Bromid $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Br$. Gelbliche Krystalle. F: 229—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — $(C_{11}H_9O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.). — $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 233°. — $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Br + FeCl_3$. Goldglänzende Krystallblätter (aus Eisessig). F: 163°. — $2C_{11}H_9O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 236° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_9O_2N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 135°.

N-[4-Nitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_5H_5N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen aus bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[4-nitro-anil] (Bd. XII, S. 718) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—180° oder beim Kochen mit Naphthalin oder Nitrobenzol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 29, 31, 32). — Bei der Einw. von Alkalien auf die Lösung von N-[4-Nitro-phenyl]-pyridiniumchlorid entsteht das (nicht analysierte) Glutacondialdehyd-mono-[4-nitro-anil]. — $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Ockerfarbenes Krystallpulver. F: 269°. — $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Cl + FeCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_9O_2N_2\cdot Br + FeCl_3$. Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 149°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, unlöslich in Äther. — $2C_{11}H_9O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 231° (Zers.).

N-[2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_8O_3N_2Br_2 = C_5H_5N[C_6H_2Br_2\cdot NO_2]\cdot OH$. *B.* Das Perbromid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[4-nitro-anil] (Bd. XII, S. 718) mit Brom in Eisessig

(KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 35). — Bromid. *B.* Beim Kochen des Perbromids mit Eisessig oder besser mit Aceton (K.). Tiefgelbe Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 280°. Ist in heißem Wasser fast farblos löslich. — Perbromid $C_{11}H_7O_2Br_2N_2 \cdot Br + 2Br$. Gelbe Tafeln. F: 217—218°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_5N_3 = C_5H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man beim Erwärmen von Pyridin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (ZINCKE, *A.* **330**, 361; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 296; vgl. VONGERICHTEN, *B.* **32**, 2571) oder beim Erwärmen von Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] (Bd. XII, S. 753) mit Chlorwasserstoff in Eisessig im Rohr auf ca. 100° (Z., *A.* **330**, 365; Z., H., M., *A.* **333**, 306). Das Bromid bildet sich beim Kochen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit Pyridin in alkoh. Lösung (Z., H., M., *A.* **333**, 299). Das p-toluolsulfonsaure Salz entsteht bei schwachem Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester mit Pyridin (ULLMANN, NÁDAI, *B.* **41**, 1874). — Bei der Oxydation des Chlorids mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat erhält man 2.4-Dinitro-anilin (SPIEGEL, *B.* **32**, 2836). Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° oder beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbad oder beim Aufbewahren mit Natriumnitrit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Pyridin und 2.4-Dinitro-phenol (Z., H., M., *A.* **333**, 301). Beim Schmelzen oder beim Erhitzen des Chlorids mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180—185° entstehen 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Pyridin (Z., H., M., *A.* **333**, 297). Beim Zusatz von Alkalilauge oder Soda-Lösung zur wäßr. Lösung des Chlorids entsteht Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] (Z., *A.* **330**, 362; Z., H., M., *A.* **333**, 302; vgl. V.; SP., *B.* **32**, 2835; **34**, 3021; REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **68**, 260). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit wäßr. Methylamin-Lösung salzsaures Glutacondialdehyd-methylimid-[2.4-dinitro-anil] (Bd. XII, S. 753); bei 24-stdg. Aufbewahren mit überschüssigem Methylamin entstehen N-Methyl-pyridiniumchlorid und 2.4-Dinitro-anilin (Z., H., M., *A.* **333**, 312; Z., WÜRKER, *A.* **341**, 369, 373). Bei kurzem Kochen des Chlorids mit Anilin in Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-anilin und salzsaures Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204); bei längerer Einw. von Anilin entsteht N-Phenyl-pyridiniumchlorid (Z., *A.* **330**, 368; Z., H., M., *A.* **333**, 314, 329). Beim Kochen des Chlorids mit Methylanilin in Alkohol entstehen 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-chlormethylat (Bd. XII, S. 555) und 2.4-Dinitro-anilin (Z., W., *A.* **338**, 121). Analog erhält man beim Erwärmen mit Benzidin salzsaures Glutacondialdehyd-bis-{[4'-amino-diphenylyl-(4)]-imid} (Bd. XIII, S. 226) (REI.; REI., ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] **73**, 264). Das Chlorid liefert mit Phenylhydrazin Glutacondialdehyd-[2.4-dinitro-anil]-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 164) (Z., *A.* **330**, 371; Z., H., M., *A.* **333**, 327). Versetzt man ein Gemisch des Chlorids mit Piperidin in wäßrig-alkoholischer Lösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so erhält man salzsaures 1-Piperidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dinitro-anil] (S. 41); bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit überschüssigem Piperidin in wäßrig-methylalkoholischer Lösung, Salzsäure und Quecksilberchlorid entsteht das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des 1-Piperidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-pentamethylenimoniumhydroxyds (S. 41) (Z., W., *A.* **341**, 376, 378). — Chlorid $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Cl$. Nadeln (aus heißem Alkohol), Prismen (aus Methanol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 190° und 210° unter Zerfall in Pyridin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Z., H., M., *A.* **333**, 297). Sehr leicht löslich in Wasser (V.; Z., H., M.), leicht löslich in Methanol und Äthylalkohol, kaum löslich in Äther (Z., H., M.). — Bromid $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Br$. Blaßgelbe Nadeln. Schmilzt gegen 225° unter Zerfall in Pyridin und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Z., H., M., *A.* **333**, 299). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Äthylalkohol (Z., H., M.). — Perbromid $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Br + 2Br$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Chlorids oder Bromids mit Bromwasser (Z., H., M., *A.* **333**, 300). Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 162—163° (Z., H., M.). — Perjodid $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot I + 2I$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Chlorids mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (Z., H., M., *A.* **333**, 300). Dunkelviolette Nadeln (aus Methanol). F: 125° (Z., H., M.). — $(C_{11}H_8O_4N_3)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 114—115° (Zers.) (Z., H., M., *A.* **333**, 300). — $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Cl + AuCl_3$. Goldglänzende Schuppen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 169—170° und zersetzt sich oberhalb 210° (SP., *B.* **32**, 2835). Äußerst schwer löslich in heißem Wasser (SP.; vgl. V.). — $2C_{11}H_8O_4N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 221° (Zers.) (Z., H., M., *A.* **333**, 299), 220° (REI.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser (Z., H., M.; vgl. V.). — 2.4-Dinitrophenolat $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 142—143° (Z., H., M., *A.* **333**, 302). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (Z., H., M., *A.* **333**, 302 Anm.). — p-Toluolsulfonat $C_{11}H_8O_4N_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (U., N.).

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd, N-Pikryl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_8O_7N_4 = C_5H_5N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot OH$. — Chlorid $C_{11}H_7O_6N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Pikrylchlorid und Pyridin in wasserfreiem Benzol (WEDEKIND,

A. **323**, 263). Gelbliches Pulver (aus Toluol). Zersetzt sich gegen 115°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Äther. Zersetzt sich an der Luft sowie beim Lösen in heißem Wasser, Alkohol oder Eisessig.

N-o-Tolyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_5H_5N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-o-tolylimid (Bd. XII, S. 789) mit überschüssigem o-Toluidin (König, *J. pr.* [2] **70**, 44). — $C_{12}H_{12}N\cdot Br + FeCl_3$. Braungelbe Blättchen. F: 105°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 219°. — Pikrat $C_{12}H_{12}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Tafeln. F: 132°.

N-m-Tolyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_5H_5N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Bromid erhält man beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-m-tolylimid (Bd. XII, S. 858) mit überschüssigem m-Toluidin (K., *J. pr.* [2] **70**, 46). — $C_{12}H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 176°. — $C_{12}H_{12}N\cdot Br + FeCl_3$. Gelbe Blätter. F: 101°.

N-p-Tolyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_5H_5N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid (Bd. XII, S. 911) mit überschüssigem p-Toluidin (K., *J. pr.* [2] **70**, 47). — $C_{12}H_{12}N\cdot Br + FeCl_3$. Gelbe Säulen. F: 151—152°.

Pyridin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_5H_5N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man bei Einw. von Benzylchlorid auf Pyridin (A. W. Hofmann, *B.* **14**, 1504), das Jodid bei Einw. von Benzyljodid auf Pyridin (Tschitschibabin, Ж. **33**, 250). — Bei der Einw. von Silberoxyd auf das Chlorid entsteht eine Lösung von N-Benzyl-pyridiniumhydroxyd, bei der Einw. von Kalilauge dagegen eine tertiäre Base (vielleicht N-Benzyl-1.2-dihydro-pyridin), deren Chloroplatinat mit 12 H_2O krystallisiert und bei 290° noch nicht schmilzt (Edinger, *J. pr.* [2] **41**, 349; vgl. Decker, *B.* **25**, 3326; **36**, 2568). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam (H.) sowie bei der elektrolytischen Reduktion in Wasser bei 50—60° 1.1'-Dibenzyl-1.4.1'.4'-tetrahydro-dipyridyl-(4.4') (Syst. No. 3476) (Emmert, *B.* **42**, 1997; **52** [1919], 1351; **53** [1920], 370; vgl. Weitz, Nelken, *A.* **425** [1921], 187; Weitz, Ludwig, *B.* **55** [1922], 395). — $2C_{12}H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. F: 221° (Ed., *J. pr.* [2] **41**, 344, 348). — $C_{12}H_{12}N\cdot SCN + Zn(SCN)_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 112° (Ed., D. R. P. 86148; *Frdl.* **4**, 1139).

N-[2-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. — Chlorid $C_{12}H_{11}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzylchlorid mit Pyridin (Lellmann, Pekrun, *A.* **259**, 57; Gluud, *B.* **48** [1915], 435; v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96** [1917], 54). Farblose Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther) (Gl.). Schmilzt wasserhaltig bei 104—105° (Gl.), 103° (v. Wa., Wei.), wasserfrei bei 203—204° (Gl.).

N-[3-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Pyridin mit 3-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (Lellmann, Pekrun, *A.* **259**, 59). — Chlorid $C_{12}H_{11}O_2N_2\cdot Cl$. Krystalle mit $1^1/_2$ H_2O (v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96** [1917], 55). F: 100° (L., P.), 97—99° (v. Wa., Wei.). — $2C_{12}H_{11}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (L., P.).

N-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_5H_5N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht analog der vorangehenden Verbindung (Lellmann, Pekrun, *A.* **259**, 52). — Chlorid $C_{12}H_{11}O_2N_2\cdot Cl$. Krystalle mit $1^1/_2$ H_2O (v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96** [1917], 55). F: 64—66° (v. Wa., Wei.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (L., P.). — $2C_{12}H_{11}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 220—223° (Zers.) (L., P.), 210—211° (Zers.) (v. Wa., Wei.).

N-[α-p-Tolyl-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{17}ON = C_5H_5N[CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von 4^1-Chlor-1-methyl-4-äthyl-benzol auf Pyridin in der Kälte (Klages, Keil, *B.* **36**, 1636). — Beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd erhält man die freie Base; diese ist in Wasser leicht löslich; sie zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung. — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf 120° p-Methyl-styrol und salzsaures Pyridin. — $2C_{14}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 208°. — Pikrat $C_{14}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 116—117°.

N-[α-(2.4-Dimethyl-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_5H_5N[CH(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 2^1-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 546) und Erwärmen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 2^1-Chlor-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzols mit trocknem Pyridin auf dem Wasserbad (Klages, *B.* **35**, 2249; Kl., Keil, *B.* **36**, 1637).

Beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd erhält man die freie Base, die sich aus wäßr. Lösung als übelriechendes, sehr veränderliches Öl aussalzen läßt (KL., KEIL). — — Das Chlorid zerfällt beim Kochen in Wasser (KL.) sowie beim Erhitzen mit Pyridin in 1.5-Dimethyl-2-vinyl-benzol und salzsaures Pyridin (KL., KEIL); beim Erhitzen mit Wasser auf 120° erhält man polymeres 1.5-Dimethyl-2-vinyl-benzol (KL.). — Chlorid $C_{15}H_{18}N\cdot Cl + 1(?)H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 153°; leicht löslich in Wasser (KL.). — Bromid $C_{15}H_{18}N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 144—145° (KL., KEIL). — $C_{15}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (KL.). — $2C_{15}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 198° (KL.). — Pikrat $C_{15}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (KL., KEIL).

N-[α-(2.4.6-Trimethyl-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_5H_5N[CH(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Aufbewahren von 2^1-Chlor-1.3.5-trimethyl-2-äthyl-benzol mit Pyridin bei Zimmertemperatur (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1642). — Chlorid $C_{16}H_{20}N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107—108°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{20}N\cdot Cl + CdI_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. — $C_{16}H_{20}N\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. — $2C_{16}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 198° (Zers.).

N-Cinnamyl-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{15}ON = C_5H_5N(CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Cinnamylchlorid mit Pyridin (EMDE, *Ar.* **244**, 280; KLAGES, KLENK, *B.* **39**, 2553) in Äther (E., FRANKE, *Ar.* **247**, 349). — Beim Behandeln des Chlorids mit Kalilauge erhält man einen gelben, amorphen Niederschlag, der in Äther, Benzol und verd. Salzsäure leicht löslich ist (KLA., KLE.). — Chlorid $C_{14}H_{14}N\cdot Cl$. Hygroskopische Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (KLA., KLE.). — $C_{14}H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 101,5° (E.), 100° (E., F.). — $2C_{14}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 220—222° (Zers.) (E.), 215° (Zers.) (E., F.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus 10%igem Alkohol). F: 146° (E.).

N-α-Naphthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON = C_5H_5N(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-α-naphthylimid (Bd. XII, S. 1228) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 129). — $C_{15}H_{12}N\cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 119—120°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Sintert bei 175°, schmilzt bei 192—193°.

N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_5N_3 = C_5H_5N[C_{10}H_5(NO_2)_2]\cdot OH$. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{15}H_{10}O_4N_3\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Pyridin und p-Toluolsulfochlorid auf 80° (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3934). Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter. Beim Versetzen mit Alkalien oder Ammoniak färbt sie sich blauviolett und scheidet nach einiger Zeit unter Entfärbung einen braunschwarzen Niederschlag ab.

N-β-Naphthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON = C_5H_5N(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-β-naphthylimid (Bd. XII, S. 1282) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 127). — $C_{15}H_{12}N\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. Färbt sich beim Aufbewahren gelb. — $C_{15}H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 203°. — $C_{15}H_{12}N\cdot Cl + FeCl_3$. Braunrote, lanzettförmige Blättchen (aus Eisessig). F: 130°. — $2C_{15}H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 194° (Zers.).

N-Diphenylcarbin-pyridiniumhydroxyd, N-Benzhydryl-pyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON = C_5H_5N[CH(C_6H_5)_2]\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Diphenylbrommethan auf Pyridin (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 134; *C.* **1902** I, 1301). — Beim Behandeln des Bromids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd entsteht eine farblose Lösung der freien Base. Beim Erhitzen des Bromids im Rohr auf 250—270° erhält man Tetraphenyläthylen, Diphenylmethan und in geringer Menge ein Gemisch von C-Benzhydryl-pyridinen. — $C_{18}H_{16}N\cdot Br + 1H_2O$. Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 129—130°. — $2C_{18}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Schuppen (aus Wasser). F: 195°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Aceton). F: 173—175°. Leicht löslich in warmem Aceton, löslich in heißem Wasser und Alkohol.

N - Triphenylcarbin - pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON = C_5H_5N[C(C_6H_5)_3]\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Aufbewahren von Triphenylchlormethan und Pyridin in Essigester-Lösung (NORRIS, CULVER, *Am.* **29**, 134). Das Bromid erhält man aus Pyridin und Triphenylbrommethan (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 138; *C.* **1902** I, 1301). — Chlorid und Bromid werden durch Wasser in Triphenylcarbinol und Pyridin zersetzt; in Anwesenheit von überschüssigem Pyridin entsteht dabei die Verbindung von Pyridin mit Triphenylcarbinol $C_5H_5N + C_{19}H_{16}O$ (S. 208) (TSCH., *B.* **35**, 4007; Ж. **34**, 138; *C.* **1902** I, 1301). Beim Erhitzen des Chlorids bezw. Bromids im Rohr auf 250—270° erhält man Pyridin, Triphenylmethan und harzige Produkte (TSCH., Ж. **34**, 139; *C.* **1902** I, 1302). — Chlorid $C_{24}H_{20}N\cdot Cl$. Hellrote Krystalle. F: 167—167,5° (N., C.). — Bromid $C_{24}H_{20}N\cdot Br$. Krystalle. F: 162° (TSCH., Ж. **34**, 138; *C.* **1902** I, 1301).

N - [β - Oxy - äthyl] - pyridiniumhydroxyd („Pyridincholin") $C_7H_{11}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und β-Chlor-äthylalkohol beim Erhitzen im Rohr auf 100° (COPPOLA, *G.* **15**, 331) oder beim Kochen (ROITHNER, *M.* **15**, 668); es liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Base (C.; R.). — Einw. von siedender Salpetersäure (D: 1,48): C.; vgl. EWINS, *Biochem. J.* **8** [1914], 209. Bei der Oxydation des Chlorids mit Chromschwefelsäure erhält man das Hydrochlorid des Pyridinbetains (KRÜGER, *J. pr.* [2] **44**, 136). — Chlorid. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C.). — $2C_7H_{10}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 175° (R.), 178—179° (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 80). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (C.).

N - [β - Äthoxy - äthyl] - pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Äthyl-β-bromäthyl-äther auf Pyridin in der Kälte (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 62). — $C_9H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

N-[β-Acetoxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{13}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumchlorid mit Acetylchlorid (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 78). — $C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen. F: 143° bis 144°. — $2C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Prismen. F: 193—194°.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{15}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumchlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 79). — $C_{14}H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $2C_{14}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 201°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

N - [4.6 - Dinitro - 3 - oxy - phenyl] - pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_6N_3 = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen beim Lösen des Betains $C_{11}H_7O_5N_3$ (s. u.) in mäßig konz. Säuren; sie werden durch Wasser sofort gespalten (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] **82**, 10). — Chlorid $C_{11}H_8O_5N_3\cdot Cl$. Nadeln oder Blättchen (aus 20%iger Salzsäure). — Sulfat $C_{11}H_8O_5N_3\cdot SO_4H$. Blättchen oder Nadeln (aus mäßig verd. Schwefelsäure). — Nitrat $C_{11}H_8O_5N_3\cdot O\cdot NO_2$. Blättchen (aus mäßig verd. Salpetersäure). Verpufft beim Erhitzen. — $2C_{11}H_8O_5N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus heißer verdünnter Salzsäure).

Betain $C_{11}H_7O_5N_3 = C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Neben N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid beim Erwärmen von Pyridin mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] **82**, 9; vgl. REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] **73**, 269). Bei Einw. von Natriumnitrit auf N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Z., W.). Beim Erhitzen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol mit überschüssigem Pyridin auf 100° (Z., W.). Beim Erhitzen von Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-3-oxy-anil] (Bd. XIII, S. 424) mit Chlorwasserstoff in Eisessig im Rohr auf 100° und Versetzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Z., W.). Beim Kochen von N - [4.6 - Dinitro - 3 - (ε - oxo - β - pentenylidenamino) - phenyl] - pyridiniumhydroxyd mit einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und Essigsäureanhydrid (Z., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle (Z., W.). Unlöslich in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln (Z., W.; REI., Ro.); leicht löslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien (REI., Ro.). — Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 170° in 4.6-Dinitro-resorcin und Pyridin gespalten (Z., W.). Liefert beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff in Eisessig im Rohr auf 150° 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol und Pyridin (Z., W.). Beim Lösen in warmer Salzsäure und Versetzen der

Lösung mit überschüssiger Natronlauge erhält man das Natriumsalz des Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-3-oxy-anils] (Z., W.; vgl. Rei., Ro.).

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsaurem Glutacondialdehyd-bis-[4-methoxy-anil] (Bd. XIII, S. 455) mit p-Anisidin (König, *J. pr.* [2] **70**, 49). — $C_{12}H_{12}ON\cdot Br + FeCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 164°.

N-[2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_9O_2NCl_4 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6Cl_4\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4[1]-brom-p-kresol und Pyridin in Äther (Zincke, Hunke, *A.* **349**, 89). — Das Bromid liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130—140° sowie beim Kochen mit 10%iger Alkalilauge 2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-Oktachlor-4.4′-dioxy-ditan (Z., H.). — Bromid $C_{12}H_8OCl_4N\cdot Br$. Blättchen (aus heißem Eisessig). F: 231° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{12}H_8OCl_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

N-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. — Bromid $C_{12}H_{10}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Bei Einw. von 2.6.4[1]-Tribrom-p-kresol auf Pyridin in kaltem Benzol (Auwers, *B.* **36**, 1884). — Farblose Prismen (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 186—190° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und warmem Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin. Beim Behandeln mit sehr verd. Natronlauge und nachfolgender Wasserdampfdestillation erhält man 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-ditan und Pyridin.

N-[α-(2-Methoxy-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{17}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1[1]-Chlor-2-methoxy-1-äthyl-benzol mit Pyridin im Rohr auf 100° (Klages, Eppelsheim, *B.* **36** 3590). Die mit Silberoxyd erhältliche freie Base reagiert stark alkalisch. — Chlorid $C_{14}H_{16}ON\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 119—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. — Pikrat $C_{14}H_{16}ON\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147°.

N-[3.6-Dibrom-5-oxy-2.4-dimethyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{15}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{14}H_{14}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Bei Einw. von 3.6.1[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol auf Pyridin in Benzol (Anselmino, *B.* **35**, 144; vgl. *B.* **35**, 2306). Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 237—238°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

H_3C Br
$C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot CH_3$
Br OH

N-[3-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{16}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{14}H_{15}OBrN\cdot Br$. *B.* Aus 6.2[1]-Dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol und Pyridin in äther. Lösung unter Kühlung (Auwers, *B.* **36**, 1889). Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 221 223° (Zers.). Liefert beim Behandeln mit sehr verd. Natronlauge und nachfolgender Wasserdampfdestillation Pyridin und 3.3′-Dibrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan.

H_3C Br
$C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot OH$
CH_3

N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{15}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{14}H_{14}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Bei der Einw. von 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol auf Pyridin in Benzol (Auwers, Avery, *B.* **28**, 2912; Au., *A.* **334**, 266). Krystallisiert aus bromwasserstoffhaltiger Essigsäure in Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser, aus absol. Alkohol in wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 234—236° (Au., Av.). Leicht löslich in heißem Eisessig, mäßig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester (Au., Av.). Wird bei längerem Kochen mit Wasser in 3.6-Dibrom-5.2[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Pyridin und Bromwasserstoff gespalten (Au., Av.). Beim Kochen mit Natronlauge erhält man 3.6.3′.6′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-2.5.2′.5′-tetramethyl-diphenylmethan (Au., Av.; vgl. Au., *A.* **356**, 133). Gibt beim Kochen mit Eisessig 3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht in geringer Menge 3.6.2[1]-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Au., Kipke, *A.* **344**, 221).

H_3C Br
$C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot OH$
Br CH_3

N-[3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2NBr_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. — Bromid $C_{15}H_{16}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Pyridin und 3.6.2[1]-Tribrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Benzol auf 50° (Auwers, Kipke, *A.* **344**, 226). Krystalle (aus Benzol). F: 218° bis 219°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Chloroform und Ligroin. Wird beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid glatt in Pyridin und 3.6.2[1]-Tribrom-5-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol gespalten.

N-[2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-pyridinium-hydroxyd $C_{14}H_{15}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{14}H_{14}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Aus 4.6.5¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol und Pyridin in Benzol (AUWERS, SCHRENK, *A.* **344**, 244). Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 260°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan. Beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid erhält man 4.6-Dibrom-2.5¹-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol und 4.6.5¹-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

$C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6(Br)_2(CH_3)_2\cdot OH$ (Formel: Br, CH₃ / Br, CH₃ am Ring)

N-[2.6-Dibrom-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2NBr_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. — Bromid $C_{15}H_{16}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Aus Pyridin und 4.6.5¹-Tribrom-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol (AUWERS, SCHRENK, *A.* **344**, 253). Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 226°. Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Eisessig, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid in Pyridin und 4.6.5¹-Tribrom-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

N-[β-Brom-β-phenyl-α-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{19}H_{18}O_2NBr = C_5H_5N(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{19}H_{17}OBrN\cdot Br$. *B.* Bei Einw. von α.α'-Dibrom-4-oxy-dibenzyl auf Pyridin in äther. Lösung (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 122). Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

N-[β-Brom-β-phenyl-α-(3.5-dibrom-4-oxy-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{19}H_{16}O_2NBr_3 = C_5H_5N(OH)\cdot CH(C_6H_2Br_2\cdot OH)\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{19}H_{15}OBr_3N\cdot Br$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen oder alkoholischen Lösung von 3.5.α.α'-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl mit der berechneten Menge Pyridin (ZINCKE, GEIBEL, *A.* **349**, 119). Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 194° (Zers.).

N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Monochlorhydrin auf 125° bis 130°; es liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die freie Base, die nur in verdünnter wäßriger Lösung beständig ist (KRÜGER, *J. pr.* [2] **44**, 134). — Beim Erwärmen des Chlorids mit Chromschwefelsäure erhält man das Hydrochlorid des Pyridinbetains. — Chlorid $C_8H_{12}O_2N\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 105—107°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_8H_{12}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Blättchen. F: 122°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_8H_{12}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

N-[3.4-Dioxy-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. — Chlorid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot Cl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3.4-Carbonyldioxy-benzylchlorid (Bd. XIX, S. 114) in 2 Mol wasserfreiem Pyridin mit der berechneten Menge Wasser (PAULY, ALEXANDER, *B.* **42**, 2355). Täfelchen (aus Alkohol). F: 170—171° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, Alkohol und Aceton.

Verbindung von Pyridin mit Chlordimethyläther, N-Methoxymethyl-pyridiniumchlorid $C_7H_{10}ONCl = C_5H_5NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Pyridin und Chlormethyläther in gut gekühlter, absolut alkoholischer Lösung (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 168) oder in Äther (L., THIMME, *A.* **334**, 52). — Undeutlich krystallinische Masse. Zerfließt an der Luft (L.). — $C_7H_{10}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen. Wird bei 104° weich und färbt sich dabei dunkel; leicht löslich in heißem Wasser (L.). — $C_7H_{10}ON\cdot Cl + HgCl_2$. Tafeln. F: 91° (L., TH.). — $2C_7H_{10}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 182—185° (L.).

Verbindung von Pyridin mit Chlormethyl-äthyl-äther, N-Äthoxymethyl-pyridiniumchlorid $C_8H_{12}ONCl = C_5H_5NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pyridin und Chlormethyl-äthyl-äther in Äther unter Eiskühlung (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 65). — Krystalle (aus absol. Alkohol durch Äther). — $C_8H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen. F: 87—88°. — $2C_8H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen oder Tafeln. F: 178°.

Verbindung von Pyridin mit Chlormethyl-[β-chlor-äthyl]-äther, N-[(β-Chlor-äthoxy)-methyl]-pyridiniumchlorid $C_8H_{11}ONCl_2 = C_5H_5NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlormethyl-[β-chlor-äthyl]-äther und Pyridin (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 127). — $C_8H_{11}ONCl_2 + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84°. — $2C_8H_{11}ONCl_2 + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 162°.

Verbindung von Pyridin mit Bis-[chlormethoxy-methyl]-äther $C_{14}H_{18}O_3N_2Cl_2 = (C_5H_5NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2)_2O$. *B.* Aus Bis-[chlormethoxy-methyl]-äther und Pyridin in Äther (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 38). — Nicht rein isoliert. Löslich in Wasser. — $C_{14}H_{18}O_3N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Tafeln. F: 150—155°. — $C_{14}H_{18}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbe Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 240°.

Verbindung von Pyridin mit Formaldehyd-bis-chlormethyl-acetal $C_{13}H_{16}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_5NCl\cdot CH_2\cdot O)_2CH_2$. *B.* Aus Formaldehyd-bis-chlormethyl-acetal (erhalten bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine wäßr. Formaldehyd-Lösung) und Pyridin in Äther (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 37). — Krystalle. Nicht rein isoliert. Löslich in Wasser. — $C_{13}H_{16}O_2N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 175°. — $C_{13}H_{16}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4$. Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 240°.

Verbindung von Pyridin mit symm. Dichlordimethyläther $C_{12}H_{14}ON_2Cl_2 = (C_5H_5NCl\cdot CH_2)_2O$. *B.* Aus Dichlordimethyläther und Pyridin in Äther (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 116). Beim Behandeln der Verbindung von Pyridin mit symm. Dibromdimethyläther mit Silberchlorid (L., *A.* **316**, 191, 194). — $C_{12}H_{14}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Blättchen. Färbt sich bei 230° dunkel und schmilzt unscharf bei 253° (L., THIMME, *A.* **334**, 36). Schwer löslich in Wasser (L., *A.* **316**, 194). — $C_{12}H_{14}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 239° (L., TH., *A.* **334**, 35). Schwer löslich in Wasser (L., *A.* **316**, 194).

Verbindung von Pyridin mit symm. Dibromdimethyläther $C_{12}H_{14}ON_2Br_2 = (C_5H_5NBr\cdot CH_2)_2O$. *B.* Bei der Einw. von symm. Dibromdimethyläther auf Pyridin in äther. Lösung unter Kühlung (L., *A.* **316**, 193). — Spieße (aus absol. Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei 145°. Zerfließt an der Luft.

N.N'-Methylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{14}O_2N_2 = [C_5H_5N(OH)]_2CH_2$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Oxalyl-bis-[ω.ω-dibrom-acetophenon] mit feuchtem Pyridin (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2797, 2805; *C.* **1910** I, 1026). Das Jodid entsteht beim Kochen von Pyridin mit Methylenjodid in Alkohol (BAER, PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 988). — Bromid $C_{11}H_{12}N_2Br_2$. Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig, sehr leicht in Wasser (W., V.). — Jodid $C_{11}H_{12}N_2I_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig Äther). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (B., P.). Unlöslich in Chloroform, Äther und kaltem Alkohol. — $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (W., V.).

Verbindung von Pyridin mit Chlormethyl-[α-chlor-äthyl]-äther $C_{13}H_{16}ON_2Cl_2 = C_5H_5NCl\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(C_5H_5)$. *B.* Aus Chlormethyl-[α-chlor-äthyl]-äther und Pyridin in Äther-Chloroform (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 124). — $C_{13}H_{16}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°. — $C_{13}H_{16}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 205°.

Verbindung von Pyridin mit α.β-Dichlor-diäthyläther, N-[β-Chlor-α-äthoxy-äthyl]-pyridiniumchlorid $C_9H_{13}ONCl_2 = C_5H_5NCl\cdot CH(CH_2Cl)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Dichlor-diäthyläther und Pyridin in Äther (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **14** II, 595 Anm. 1; *G.* **36** I, 489 Anm.). — $2C_9H_{13}ONCl_2 + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. F: 195—200°.

Verbindung von Pyridin mit Chlormethyl-[α.β-dichlor-äthyl]-äther $C_{13}H_{15}ON_2Cl_3 = C_5H_5NCl\cdot CH(CH_2Cl)\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(C_5H_5)$. *B.* Aus Chlormethyl-[α.β-dichlor-äthyl]-äther und Pyridin in Äther-Chloroform (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 128). — $C_{13}H_{15}ON_2Cl_3 + 2AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 212°. — $C_{13}H_{15}ON_2Cl_3 + PtCl_4$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 212°.

Verbindung von Pyridin mit α.β.β-Trichlor-diäthyläther, N-[β.β-Dichlor-α-äthoxy-äthyl]-pyridiniumchlorid $C_9H_{12}ONCl_3 = C_5H_5NCl\cdot CH(CHCl_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β.β-Trichlor-diäthyläther und Pyridin in Äther (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **14** II, 595; *G.* **36** I, 489). — $C_9H_{12}ONCl_3 + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. F: 92—93°. — $2C_9H_{12}ONCl_3 + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 208—209° (Zers.).

Verbindung von Pyridin mit Chlormethyl-[α.β.β-trichlor-äthyl]-äther $C_{13}H_{14}ON_2Cl_4 = C_5H_5NCl\cdot CH(CHCl_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(C_5H_5)$. *B.* Aus Chlormethyl-[α.β.β-trichlor-äthyl]-äther und Pyridin in Chloroform-Äther (LITTERSCHEID, *A.* **330**, 130). — $C_{13}H_{14}ON_2Cl_4 + PtCl_4$. Gelblichrot, mikrokrystallin. F: 224°.

Verbindung von Pyridin mit α.β-Dichlor-dipropyläther, N-[β-Chlor-α-(propyloxy)-propyl]-pyridiniumchlorid $C_{11}H_{17}ONCl_2 = C_5H_5NCl\cdot CH(CHCl\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dichlor-dipropyläther und Pyridin in Äther (ODDO, CUSMANO, *G.* **35** I, 54). — $2C_{11}H_{17}ONCl_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 185—187° (Zers.).

N-[β.β-Dioxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)_2$. Als solches formulierte COPPOLA, *G.* **15**, 333 eine Verbindung („Pyridinmuscarin"), die er aus N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd durch Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,48) erhalten hatte. Die Formel ist aber durch Untersuchungen von EWINS (*Biochem. J.* **8** [1914], 209) über das analoge Cholin-Muscarin zweifelhaft geworden.

N-[β.β-Diäthoxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd, N-Acetalyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Bromid entsteht bei 10-tägigem Erwärmen von Pyridin mit Bromacetal auf 80°; man zerlegt es durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd (LOCHERT, *Bl.* [3] **3**, 859). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert stark alkalisch. — Bromid $C_{11}H_{18}O_2N\cdot Br$. Schuppen. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{18}O_2N\cdot Br + PtBr_4$. Roter, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol.

N-Acetonyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Chloraceton und Pyridin (DRESER, *Ar.* **232**, 183). — Das Chlorid liefert bei der Destillation mit Soda-Lösung, beim Digerieren mit feuchtem Silberoxyd sowie beim Erhitzen für sich Pyridin (SCHMIDT, KNUTTEL, *Ar.* **236**, 581). Physiologische Wirkung des Chlorids: H. MEYER, *Ar.* **236**, 339. — Chlorid $C_8H_{10}ON\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle (D.; SCH., K.). — $C_8H_{10}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 136—138° (D.), 141—143° (SCH., K.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (SCH., K.). — $C_8H_{10}ON\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (D.), 120° (SCH., K.). — $2C_8H_{10}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 206—207° (Zers.) (D.; SCH., K.). — Pikrat $C_8H_{10}ON\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Prismen (aus Wasser). F: 141° (D.).

Oxim $C_8H_{12}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N-Acetonyl-pyridiniumchlorid und salzsaurem oder freiem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (SCHMIDT, KNUTTEL, *Ar.* **236**, 584; IHLDER, *Ar.* **240**, 707). — $C_8H_{11}ON_2\cdot Cl$. Prismen. F: 182° bis 184°; unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., K.). Wird durch Salzsäure, konz. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid in Hydroxylamin und Acetonylpyridiniumsalz gespalten (SCH., K.). — $C_8H_{11}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. F: 144—145°; löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther (SCH., K.). — $2C_8H_{11}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangeroter, krystallinischer Niederschlag. F: 204—205° (Zers.); unlöslich in Alkohol und Äther (SCH., K.).

Oximacetat $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 5-stdg. Erhitzen des Chlorids des vorstehenden Oxims mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (SCH., K., *Ar.* **236**, 588). — $C_{10}H_{13}O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 140—141°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{10}H_{13}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 195—197°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}ON_3 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von N-Acetonyl-pyridiniumchlorid mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure im Dampfbad (SCHMIDT, KNUTTEL, *Ar.* **236**, 584). — $C_{14}H_{16}N_3\cdot Cl$, Gelbbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 133—134°.

N-Phenacyl-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus ω-Brom-acetophenon und Pyridin in Äther (BAMBERGER, *B.* **20**, 3344). — $C_{13}H_{12}ON\cdot Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Bromid durch Umsetzung mit Silberchlorid (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 321). Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol); schmilzt wasserfrei bei 196—198° (SCH., v. A.). — $C_{13}H_{12}ON\cdot Br$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol) (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 321), wasserfreie Prismen (aus Alkohol-Äther) (BA.). Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz: 198°; leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in starkem Alkohol, fast unlöslich in Äther (SCH., v. A.). Zersetzt sich bei der Destillation mit 5%iger Soda-Lösung unter Bildung von N-Methyl-pyridiniumbromid und Benzoesäure (SCH., v. A.). Liefert beim Behandeln mit konz. Natronlauge Benzoesäure (BA.; vgl. BABCOCK, NAKAMURA, FUSON, *Am. Soc.* **54** [1932], 4407). Physiologische Wirkung: MEYER, *Ar.* **236**, 339. — $C_{13}H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174° (SCH., v. A.). — $C_{13}H_{12}ON\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 189° (SCH., v. A.). — $2C_{13}H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 229—231° (SCH., v. A.).

Oxim $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von N-Phenacyl-pyridiniumchlorid mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 324). — Rauchende Salzsäure zersetzt das Chlorid bei 150° unter Bildung von Hydroxylamin und N-Phenacyl-pyridiniumchlorid (SCH., v. A.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad liefert das Chlorid die Verbindung $2C_{13}H_{13}O_4N_2S + 3H_2O$ (zersetzt sich oberhalb 240°; liefert kein Platinsalz) (SCH., v. A.). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid N-[Anilinoformyl-methyl]-pyridiniumchlorid (SCH., v. A.; SCH., *Ar.* **241**, 119). Das Chlorid wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Wasserbad unter Druck sowie beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Hydroxylamin und N-Phenacyl-pyridiniumchlorid gespalten; von siedendem Essigsäureanhydrid wird es nicht angegriffen (SCH., v. A.). — $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (SCH., v. A.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 136° (SCH., v. A.). — $2C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 196—198°; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung des Platinsalzes des N-Phenacyl-pyridiniumchlorids (SCH., v. A.).

N-[α-Benzoyl-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{14}H_{15}O_2N = C_5H_5N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus α-Brom-propiophenon und Pyridin in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMIDT, *Ar.* **247**, 142). — $C_{14}H_{14}ON\cdot Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. — $C_{14}H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 134—136°. — $2C_{14}H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 223°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 135—136°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[Oximino-dihydrodicyclopentadienyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{18}O_2N_2$ =

```
          HO·N:C⟋CH⟍CH⟋CH₂⟍                     C₅H₅N(OH)·HC⟋CH⟍CH⟋CH₂⟍
               |   CH₂ |       ⟩CH  oder                 |   CH₂ |       ⟩CH ¹).
C₅H₅N(OH)·HC⟍CH⟋CH⟍ CH⟋                           HO·N:C⟍CH⟋CH⟍ CH⟋
```

B. Die Salze entstehen beim Erhitzen von dimolekularem Dicyclopentadien-nitrosochlorid (Bd. V, S. 496) (WIELAND, *B.* **39**, 1496; RULE, *Soc.* **89**, 1342) bezw. -bromid (R.) mit Pyridin. — Beim Behandeln des Chlorids oder Bromids mit Silberoxyd in Wasser entsteht das Oxim des Oxy-oxo-dicyclopentadien-dihydrids (Bd. VIII, S. 122) (R.). — Chlorid $C_{15}H_{17}ON_2\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle (R.). F: 218° (Zers.) (W.), 211° (Zers.) (R.). — Bromid $C_{15}H_{17}ON_2\cdot Br$. Würfel (aus Wasser). Färbt sich bei 200° dunkel (R.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 205° (W.).

N-[4-Oxy-3-formyl-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$. — Bromid $C_{13}H_{12}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus 6-Oxy-3-brommethyl-benzaldehyd und Pyridin in Benzol (AUWERS, SCHROETER, *A.* **344**, 264 Anm.). — Krystallinisches Pulver. F: 188—190°. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig und Wasser. Liefert mit heißer Natronlauge oder Soda-Lösung 4-Oxy-3-formyl-benzylalkohol und Pyridin.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_4N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Pyridin in Alkohol; man zerlegt das Chlorid durch Schwefelsäure und sodann das Sulfat durch Bariumcarbonat (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 285; vgl. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 188°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (D.). — $C_{13}H_{12}O_3N\cdot Cl$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 265° (Zers.); schwer löslich in Wasser (D.). — $C_{13}H_{12}O_3N\cdot O\cdot SO_3H$. Nadeln. F: 151—152°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (D.). — $2C_{13}H_{12}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: oberhalb 200° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser (D.).

N-[2.3.4-Trioxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_5N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus ω-Chlor-gallacetophenon und Pyridin in Alkohol (D.; vgl. v. H.). — $C_{13}H_{12}O_4N\cdot Cl$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 180°; löslich in Äther, Chloroform, heißem Wasser und heißem Alkohol (D.).

---

[1]) Zur Konstitution des Dicyclopentadiens vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 223.

N-Carboxymethyl-pyridiniumhydroxyd, Ammoniumbase des Pyridinbetains $C_7H_9O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Bildung* der Salze bezw. des Anhydrids (Pyridinbetain) $C_7H_7O_2N$ (s. u.). Die Salze bilden sich: bei vorsichtigem Erhitzen von Pyridin mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad (VONGERICHTEN, *B.* **15**, 1251; KRÜGER, *J. pr.* [2] **43**, 287, 292); bei der Einw. von 1 Mol Chloressigsäure auf 1 Mol Pyridin in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 322); bei der Einw. von Bromessigsäure auf Pyridin in Alkohol (SIMON, DUBREUIL, *C. r.* **132**, 419); bei vorsichtigem Zufügen von 5 g Jod zu einer Lösung von 2 g Malonsäure in 5 g Pyridin (ORTOLEVA, *R. A. L.* [5] **9** I, 216); beim Kochen von N-[β-Oxy-äthyl]-pyridiniumchlorid oder von N-[β.γ-Dioxy-propyl]-pyridiniumchlorid mit Chromschwefelsäure (K., *J. pr.* [2] **44**, 135, 136). Das freie Betain entsteht beim Behandeln des salzsauren Salzes (V.) oder beim Behandeln von N-[Carbäthoxymethyl]-pyridiniumchlorid (K., *J. pr.* [2] **43**, 277) mit Silberoxyd in Wasser.

Anhydrid, Pyridinbetain $C_7H_7O_2N = C_5H_5\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Hygroskopische Tafeln mit 1 H_2O (VONGERICHTEN, *B.* **15**, 1253). Monoklin prismatisch (DUFET, *Z. Kr.* **39**, 306; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 651, 664). Wird bei 100° (V.) oder bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol (K., *J. pr.* [2] **43**, 277) wasserfrei. Schmilzt teilweise bei 150° unter Zersetzung (V.). Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Wasser (V.). Reagiert neutral (V.). — Das Hydrochlorid zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Pyridin, Methylchlorid und Kohlendioxyd (V.). Pyridin entsteht auch beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ätzbaryt im Rohr oder bei der Einw. von Kaliumpermanganat (K.). Bei der Reduktion des Hydrochlorids mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht ein amorphes Produkt; bei weiterer Reduktion des Filtrats in der Hitze und Behandlung mit Salzsäure erhält man die Verbindung $C_7H_{12}ONCl$ (s. u.) (K., *J. pr.* [2] **43**, 299). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° langsam unter Abspaltung von Kohlendioxyd (V.). Das Hydrochlorid gibt mit Bromwasser ein gelbes Bromid (V.). Bei der Einw. von Brom auf Pyridinbetain in Wasser bei 100° im Rohr entsteht ein Gemisch von normalem und basischem Hydrobromid (K., *J. pr.* [2] **43**, 294). Über das Verhalten zu Alkaloidreagenzien vgl. K., *J. pr.* [2] **43**, 280. Über die bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink auftretenden Farbreaktionen vgl. V., *B.* **15**, 1253; K., *J. pr.* [2] **43**, 298; **44**, 130; ORTOLEVA, *R. A. L.* [5] **9** I, 217. — Salze $C_7H_8O_2N\cdot Ac$ bezw. $C_7H_7O_2N + HAc$. — $2C_7H_7O_2N + HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (DUFET, *C.* **1902** I, 1398; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 664). F: 159° (Zers.); unlöslich in Äther, in Alkohol schwerer löslich als das neutrale Salz, sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (K., *J. pr.* [2] **43**, 290). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (K., *J. pr.* [2] **43**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 664). F: 202—205° (Zers.) (V.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Wasser mit saurer Reaktion (V.). — $2C_7H_7O_2N + HBr + H_2O$. Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Isomorph mit dem entsprechenden Hydrochlorid (D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 664). Zersetzt sich bei ca. 170°; verhält sich gegen Lösungsmittel wie das entsprechende Hydrochlorid (K., *J. pr.* [2] **43**, 293). — $C_7H_7O_2N + HBr$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 198—200° (K., *J. pr.* [2] **43**, 280). — $2C_7H_7O_2N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 175° bis 180° und schmilzt bei 250—252° unter Zersetzung (O.). Unlöslich in Äther, löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (O.). — $2C_7H_7O_2N + H_2SO_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei 175° (K., *J. pr.* [2] **43**, 281). — $C_7H_7O_2N + CrO_3$. Gelbe Krystalle, die sich im Sonnenlicht grünlichbraun färben. Verpufft bei raschem Erhitzen bei ca. 166° unter Feuererscheinung; leicht löslich in heißem Wasser (K., *J. pr.* [2] **43**, 282). — $C_7H_7O_2N + HNO_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145° (Zers.) (K., *J. pr.* [2] **43**, 280). — $C_7H_7O_2N + AgNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 171,5° (K., *J. pr.* [2] **43**, 285). — Chloroaurat. F: 165° (JAHNS, *B.* **20**, 2841). — $2C_7H_7O_2N + HCl + 4HgCl_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 134°; leicht löslich in heißem Wasser (K., *J. pr.* [2] **43**, 292). — $C_7H_7O_2N + HI + BiI_3 + 2H_2O$. Rote Blättchen (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol (K., *J. pr.* [2] **43**, 285). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (V.). F: 211° (K., *J. pr.* [2] **43**, 279), 215° (O.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (V.). — Pikrat $C_7H_7O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (K., *J. pr.* [2] **43**, 284).

Verbindung $C_7H_{12}ONCl$. *B.* Man trägt in eine kalte Lösung von Pyridinbetain-hydrochlorid in Wasser allmählich Natriumamalgam ein, filtriert von dem amorphen Niederschlag ab, behandelt das Filtrat von neuem mit Natriumamalgam in der Hitze, bis die Lösung blauviolett geworden ist, und versetzt mit Salzsäure (KRÜGER, *J. pr.* [2] **43**, 299). — $2C_7H_{12}ONCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 224—225°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung färbt sich beim Kochen mit Natronlauge grünblau. Einw. von Salpetersäure: K.

N-[Carbomethoxy-methyl]-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht neben der Verbindung $C_8H_{10}O_2N\cdot I + 2I$ bei der Einw. von

Jodessigsäuremethylester auf Pyridin in Alkohol unter Kühlung (WEDEKIND, *B.* **35**, 774). — Jodid $C_8H_{10}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 144—145°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{10}O_2N\cdot I + 2I$. Broncebraune Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 102—104°.

N-[Carbäthoxy-methyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{13}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid bildet sich bei der Einw. von 1 Mol Chloressigsäureäthylester auf 1 Mol Pyridin bei Zimmertemperatur (KRÜGER, *J. pr.* [2] **43**, 274). — Das Chlorid liefert in wäßr. Lösung mit Silberoxyd Pyridinbetain. — Chlorid $C_9H_{12}O_2N\cdot Cl$. Rosafarbene, hygroskopische Krystalle. Ist bei 100° zu einer gelbroten, angenehm riechenden Flüssigkeit geschmolzen, die sich bei 110—115° zersetzt. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser. — Nitrat $C_9H_{12}O_2N\cdot NO_3$. Hygroskopische Mikrokrystalle (aus Alkohol + Äther). — $C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 117°. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser. — $2C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + CdCl_2$. Blättchen. F: 107°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das nachstehende Salz. — $C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + CdCl_2$. Nadeln. Sintert bei 141°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und in Wasser. — $C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 124—125°. Leicht löslich in Wasser und in heißem verdünntem Alkohol. — $2C_9H_{12}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 213°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

N-[Anilinoformyl-methyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Oxim des N-Phenacyl-pyridiniumchlorids in Phosphoroxychlorid (SCHMIDT, VAN ARK, *Ar.* **238**, 328). Das Bromid erhält man durch Umsetzung molekularer Mengen Pyridin und Bromacetanilid (SCHEDA, *Ar.* **241**, 124). — Chlorid $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 234° (SCHE.). — Bromid $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (SCHE.). Physiologische Wirkung: SCHM., *Ar.* **241**, 118. — $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol) (SCHM., v. A.; SCHE.). F: 180° (SCHM., v. A.), 180—181° (SCHE.). — $C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 187—189° (SCHE.). — $2C_{13}H_{13}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (SCHM., v. A.; SCHE.). F: 210—213° (SCHM., v. A.), 204—206° (SCHE.).

N-Cyanmethyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_8ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. — Bromid $C_7H_7N_2\cdot Br$. *B.* Aus Pyridin und Bromacetonitril (v. BRAUN, *B.* **41**, 2120). F: 160°. Schwer löslich in Alkohol. Reaktion mit Alkali: v. B.

Betain des N-[4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds $C_{12}H_7O_6N_3 = C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und Pyridin (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 19). — Tafeln (aus heißem Wasser), Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 186° bis 188° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Liefert bei der Einw. von Alkalilauge Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-2-carboxy-anil] (Bd. XIV, S. 382). Beim Erhitzen mit Methanol oder Alkohol auf 100° im Rohr entsteht der Methyl- bezw. Äthylester der 3.5-Dinitro-salicylsäure neben Pyridin. Beim Kochen mit Anilin oder p-Toluidin in Eisessig erhält man 3.5-Dinitro-2-anilino-benzoesäure bezw. 3.5-Dinitro-2-p-toluidino-benzoesäure.

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_9O_4N = [C_5H_5\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}]\overset{+}{H}$. Zur Konstitution vgl. LUTZ, *B.* **43** [1910], 2636.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei längerer Einw. von linksdrehender Brombernsteinsäure auf Pyridin in Wasser oder besser in Methanol (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; Ж. **41**, 1580). — F: 190—191° (Zers.). D_4^{18}: 1,435. $[\alpha]_D$: +10,6° (½n-Salzsäure; c = 5). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,67 Tle. Säure. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol und Äther. — Bei der Verseifung mit Kalilauge oder Salzsäure entsteht keine Äpfelsäure. — $NaC_9H_8O_4N$. $[\alpha]_D$: +17,0° (Wasser; c = 3). — $AgC_9H_8O_4N$.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure und Pyridin (L., *C.* **1900** II, 1012; Ж. **41**, 1581). — F: 190—191° (Zers.). D_4^{18}: 1,435. $[\alpha]_D$: —10,5° (½n-Salzsäure; c = 5). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,64 Tle.

c) Inaktive Form. *B.* Aus inakt. Brombernsteinsäure und Pyridin in Wasser oder Alkohol (L., *C.* **1900** II, 1012; Ж. **41**, 1582; DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1063; *Bl.* [3] **31**, 908; vgl. auch L., *B.* **43** [1910], 2637). — Nadeln (aus Wasser) (D.). F: 191-192° (Zers.) (L., *B.* **43**, 2637),

194° (Zers.) (D.). D_4^{17}: 1,435 (L.). Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (D.); 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,68 Tle. (L.).

Betain des N-[α.β-Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_7O_4N$ = $[C_5H_5\overset{+}{N} \cdot C(CO \cdot \overset{-}{O}) : CH \cdot CO \cdot \overset{-}{O}]\overset{+}{H}$. Zur Konstitution vgl. PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* 43 [1910], 2927, 2932; PF., *B.* 48 [1915], 1057. — *B.* Beim Erwärmen von Pyridin mit hochschmelzender α.α'-Dibrom-bernsteinsäure in Wasser (DUBREUIL, *C. r.* 137, 1065; *Bl.* [3] 31, 916) oder ohne Lösungsmittel (PF., L.; PF.). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 170° und 210° (D.) bezw. zwischen 195° und 215° (PF., L.). Fast unlöslich in Alkohol (D.; PF., L.); 100 cm³ siedendes Wasser lösen 3—4 g (D.).

Betainartiges Anhydrid des N-[β-Oxy-γ-carbäthoxy-γ-cyan-allyl]-pyridiniumhydroxyds $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot C : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (N und C durch —O— verbunden) bezw. $C_5H_5\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot C(\overset{-}{O}) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester und Pyridin in Wasser (BENARY, *B.* 41, 2410). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250—251°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Nur sehr schwach basisch. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

N.N'-Äthylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Äthylenbromid und wenig Alkohol im Rohr auf 100°; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (DAVIDSON, *A.* 121, 254; *Soc.* 14, 162; vgl. FLINTERMANN, PRESCOTT, *Am. Soc.* 18, 32). — Stark alkalisch reagierende Base (D.). — Dichlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$. Krystalle (D.). — Dibromid $C_{12}H_{14}N_2Br_2$. Tafeln (aus Alkohol) (D.). F: 295° (Zers.) (BAER, PRESCOTT, *Am. Soc.* 18, 939). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem, schwer in kaltem Alkohol (D.), unlöslich in Äther (B., P.). — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus konz. Salzsäure). Unlöslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in siedender konzentrierter Salzsäure (D.).

N.N'-Trimethylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{18}O_2N_2$ = $C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. Das Mol.-Gew. des Dibromids ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (FLINTERMANN, PRESCOTT, *Am. Soc.* 18, 33). — Dibromid $C_{13}H_{16}N_2Br_2$. *B.* Aus Pyridin und Trimethylenbromid in Gegenwart von Alkohol im Rohr bei 7-tägigem Aufbewahren oder bei 4-stdg. Erhitzen auf 105—115° (F., P.). Krystalle. Etwas hygroskopisch. F: 225° bis 226° (teilweise Zersetzung). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Chloroform. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Pyridinhydrobromid und Bromwasserstoff.

N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_5N_4$ = $C_5H_5N(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen von N-[4.6-Dinitro-3-(ε-oxo-β-pentenylidenamino)-phenyl]-pyridiniumhydroxyd (S. 229) mit 2n-Salzsäure (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] 82, 15). — Chlorid $C_{11}H_9O_4N_4 \cdot Cl$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230—235° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{11}H_9O_4N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen.

N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_6N_4$ = $C_5H_5N(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. — Dichlorid $C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Pyridin in Gegenwart von Wasser unter Kühlung (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] 82, 7; vgl. REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] 73, 269). Fast farblose Prismen mit 2 H_2O (aus Alkohol); gibt im Wasserstoffstrom bei 90° 1 Mol Wasser ab; zersetzt sich bei schnellem Erhitzen auf ca. 155—160°; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (Z., W.). Geht in der Wärme oder besser beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in das Betain des N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds über (Z., W.). Liefert mit verd. Alkali oder Ammoniak N-[4.6-Dinitro-3-(ε-oxo-β-pentenylidenamino)-phenyl]-pyridiniumhydroxyd (S. 229) (Z., W.). Beim Kochen mit Anilin in Alkohol erhält man 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) und das Hydrochlorid des Glutacondialdehyd-dianils (Bd. XII, S. 204) (R., R.; Z., W.).

N-[4.6-Dinitro-3-(ε-oxo-β-pentenylidenamino)-phenyl]-pyridiniumhydroxyd bezw. **1-[4.6-Dinitro-3-(ε-oxo-β-pentenylidenamino)-phenyl]-2-oxy-1.2-dihydropyridin** $C_{16}H_{14}O_6N_4$, Formel I bezw. II bezw. weitere desmotrope Formen. Die freie Base

$C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CHO$ (I.)

$HC{<}^{CH\cdot CH(OH)}_{CH=\!=\!=CH}{>}N-C_6H_2(NO_2)_2\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CHO$ (II.)

entspricht Formel II, die Salze leiten sich von Formel I ab (ZINCKE, WEISPFENNING, *J. pr.* [2] **82**, 5, 6). — *B.* Bei der Einw. von verd. Ammoniak auf N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid (Z., W., *J. pr.* [2] **82**, 13). — Grünschwarzer Niederschlag. Kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit 2n-Salzsäure entsteht N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumchlorid; mit Eisessig und Salzsäure im Rohr bei 100° erhält man N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid. Kocht man mit einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und Acetanhydrid, so entsteht das Betain des N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds. — Die Salze sind rote krystallinische Pulver. — Chlorid $C_{16}H_{13}O_5N_4\cdot Cl$. Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Gibt rote Niederschläge mit Kaliumdichromat und Quecksilberchlorid. — Bromid $C_{16}H_{13}O_5N_4\cdot Br$. Schwerer löslich als das Chlorid. — Nitrat $C_{16}H_{13}O_5N_4\cdot NO_3$. Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $2C_{16}H_{13}O_5N_4\cdot Cl+PtCl_4$. Ziegelroter Niederschlag.

N-[4-Dimethylamino-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{16}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. — Pikrat $C_{13}H_{15}N_2(O\cdot C_6H_2O_6N_3)_2$. *B.* Man kocht das Hydrobromid des Glutacondialdehyd-bis-[4-dimethylamino-anils] (Bd. XIII, S. 88) mit Chloroform und versetzt die wäßr. Lösung des entstandenen N-[4-Dimethylamino-phenyl]-pyridiniumbromids mit Pikrinsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 51). Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 139° bis 140°.

N-[2-Amino-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{14}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-pyridiniumchlorid mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 58). — $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl+HCl$. Pulver. F: 169°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 210—220° in Pyridinhydrochlorid und polymeres o-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 616). Verwendung zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 105202; *C.* **1900** I, 379; *Frdl.* **5**, 553. — $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl+HCl+PtCl_4$ (L., P.).

N-[3-Amino-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{14}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. — Chlorid $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl+HCl$. *B.* Bei der Reduktion von N-[3-Nitro-benzyl]-pyridiniumchlorid mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 59). F: ca. 220°. Zerfällt bei 230° in Pyridinhydrochlorid und polymeres m-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 619).

N-[4-Amino-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{14}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Reduktion von N-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumchlorid mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 54). — $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl+HCl$. F: 183° bis 185°; schwer löslich in Alkohol (L., P.). Zerfällt beim Erhitzen auf 210—220° in Pyridinhydrochlorid und tetrameres(?) p-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 620) (L., P.). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 105202; *C.* **1900** I, 379; *Frdl.* **5**, 553; D. R. P. 128726, 130036; *C.* **1902** I, 612, 960; *Frdl.* **6**, 1054, 1061. — $C_{12}H_{13}N_2\cdot Cl+HCl+PtCl_4$. Krystalle (L., P.).

N.N'-o-Xylylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid bildet sich aus o-Xylylendibromid und Pyridin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 429). — Dibromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Würfel. F: 134°; sehr leicht löslich in Wasser (SCH., *B.* **31**, 430). — $C_{18}H_{18}N_2Br_2+4Br$. Orangefarbene Prismen. F: 141°; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol (SCH., *B.* **31**, 430). — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2+2AuCl_3$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 240°; sehr schwer löslich in heißem Wasser (SCH., *B.* **31**, 430). — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2+2FeCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 102° (SCH., *Ar.* **247**, 541). — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2+PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 245—246°; sehr schwer löslich in heißem Wasser (SCH., *B.* **31**, 430).

N.N'-m-Xylylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus m-Xylylendibromid und Pyridin in Chloroform (HALFPAAP, *B.* **36**, 1679). — Dibromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Nadeln. F: 264°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_2Br_2+4Br$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 156°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2+PtCl_4$. Amorph. Schmilzt bei 255° unter Verkohlung. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — Dipikrat $C_{18}H_{18}N_2(O\cdot C_6H_2O_6N_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 214°.

N.N'-p-Xylylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus p-Xylylendibromid und Pyridin in Chloroform (MANOUKIAN, *B.* **34**, 2089). — Dibromid $C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 260°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Chloroform. — $C_{18}H_{18}N_2Br_2 + 4Br$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Mikroskopische Prismen. F: 246°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 253°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-[α-(3.4-Methylendioxy-phenyl)-propyl]-pyridiniumhydroxyd, N-[α-Äthyl-piperonyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_3N = C_5H_5N(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$. *B.* Das Chlorid bildet sich aus 1[1]-Chlor-3.4-methylendioxy-1-propyl-benzol und Pyridin in Äther (MAMELI, *R. A. L.* [5] **13** II, 320; *G.* **34** II, 416). — Chloroaurat. Orangerote Mikrokrystalle (aus sehr verd. Salzsäure). F: 140—145° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Mikrokrystalle (aus sehr verd. Salzsäure). F: ca. 180—185° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte des Pyridins.

2-Chlor-pyridin C_5H_4NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von wenig Phosphoroxychlorid auf 2-Oxy-pyridin bei 130° (v. PECHMANN, BALTZER, *B.* **24**, 3150) oder auf N-Methyl-α-pyridon, N-Äthyl-α-pyridon oder N-Benzyl-α-pyridon bei 150—170° (O. FISCHER, *B.* **31**, 611; **32**, 1298). — Öl von pyridinartigem Geruch. Kp_{714}: 166° (v. P., B.). D^{15}: 1,205 (F., *B.* **32**, 1299). Unlöslich in Wasser (v. P., B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. P., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol hauptsächlich Piperidin (F., *B.* **32**, 1299). Bei längerem Erhitzen mit Methyljodid auf 100° entsteht das Jodmethylat des 2-Jod-pyridins (F., *B.* **32**, 1300). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol auf 130—140° 2-Mercapto-pyridin (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* **33**, 1556). — $C_5H_4NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (F., *B.* **31**, 611). — $C_5H_4NCl + HgCl_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Salzsäure (F., *B.* **31**, 611; v. P., B.). — $2C_5H_4NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). Monoklin (v. P., B.; F., *B.* **31**, 611; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 666).

3-Chlor-pyridin C_5H_4NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Pyrrols bei der Einw. von Chloroform in absol. Äther (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **14**, 1154; *G.* **11**, 302) oder von Tetrachlorkohlenstoff, Chloral oder Trichloressigsäureäthylester auf dem Wasserbad (C., D., *B.* **15**, 1179; *G.* **12**, 220). Beim Kochen einer gesättigten Lösung der Natriumverbindung des Chlorglutacondialdehyds mit Ammoniumacetat (HANTZSCH, *B.* **22**, 2835; vgl. DIECKMANN, *B.* **35**, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 195). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Chlor-pyridin-carbonsäure-(3) im Wasserstoffstrom (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3835). — Stark lichtbrechende, pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. $Kp_{743,5}$: 148° (C., D., *B.* **14**, 1155; *G.* **11**, 303). Löslich in Wasser; reagiert stark alkalisch und wird beim Kochen mit konz. Mineralsäuren nicht verändert (C., D., *B.* **14**, 1155). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung oder mit Zink und Salzsäure unter teilweiser Zersetzung 3-Chlor-piperidin (C., D., *B.* **14**, 1158; *G.* **11**, 308). Bleibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° unverändert (v. P., M.). Bei Einw. von Anilin-hydrochlorid und Bromcyan in Äther + wenig Alkohol entstehen Salze des Chlorglutacondialdehyd-dianils (Bd. XII, S. 205) (DIE., *B.* **38**, 1653). — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich zum Teil beim Kochen mit Wasser (C., D., *B.* **14**, 1156; *G.* **11**, 304). — Chloroaurat. Nadeln. Zersetzt sich gegen 200° (H.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: ca. 180° (H.). — $2C_5H_4NCl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus konz. Salzsäure) (C., D.; H.). — $2C_5H_4NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (C., D., *B.* **14**, 1156; **15**, 1174 Anm.; *G.* **11**, 305; **12**, 213 Anm.; H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 666). F: ca. 168° (Zers.) (H.), 174—175° (Zers.) bei schnellem, ca. 166° bei langsamem Erhitzen (v. P., M.). Verwittert an der Luft und verliert beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum das Krystallwasser völlig (C., D.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (C., D.). Gibt beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab unter Bildung eines schwefelgelben, in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslichen Pulvers der Zusammensetzung $2C_5H_4NCl + PtCl_4$ (C., D.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: ca. 135° (H.).

Hydroxyphenylat, 1-Phenyl-3-chlor-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONCl = C_5H_4ClN(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Chlorglutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 205) mit alkoholischer oder methylalkoholischer Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **38**, 1653; ZINCKE, *A.* **339**, 197). — Chlorid $C_{11}H_9ClN\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther).

Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.; Z.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Blättchen (aus Wasser). F: 134° (D.). — $2C_{11}H_9ClN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 195—196° (Zers.) (Z.), 200—203° (Zers.) (D.).

4-Chlor-pyridin C_5H_4NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Erhitzen von 4-Oxy-pyridin mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 100—150° (Haitinger, Lieben, *M.* **6**, 315) sowie beim Erhitzen von 1-Methyl-4-chlor-pyridiniumchlorid auf 210° (O. Fischer, Demeler, *B.* **32**, 1308). — Flüssigkeit von pyridinartigem Geruch. Kp: 147—148° (H., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (H., L.). — Bei der Destillation von feuchtem 4-Chlor-pyridin tritt teilweise Zersetzung ein unter Bildung von 4-Oxy-pyridin-hydrochlorid und einer nicht näher untersuchten Verbindung (H., L.). Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (H., L.). Liefert mit Bromwasser eine Additionsverbindung, die bei Behandlung mit Salzsäure oder beim Kochen zerlegt wird (H., L.). Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag (Perjodid), mit Quecksilberjodid-Kaliumjodid-Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der beim Kochen sich teils löst, teils schmilzt (H., L.). Liefert bei längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) im Rohr bei 145° 4-Jod-pyridin, bei 180—190° ein Pyridinperjodid (H., L.). Beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung bei 100° entsteht 4-Methoxy-pyridin (H., L.). — Chloroaurat. Gelber Niederschlag. Schwer löslich (H., L.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (H., L.). — $2C_5H_4NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (H., L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 667). F: 202° (F., D.). — $2C_5H_4NCl + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Orangerote Prismen (F., D.).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-4-chlor-pyridiniumhydroxyd $C_6H_8ONCl = C_5H_4ClN(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Erhitzen von 1-Methyl-γ-pyridon (Syst. No. 3181) mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 125° bis 130° (O. Fischer, Demeler, *B.* **32**, 1308). — Chlorid $C_6H_7ClN \cdot Cl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zerfällt oberhalb 200° in 4-Chlor-pyridin-hydrochlorid, Methylchlorid und Salzsäure. — $C_6H_7ClN \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188—190°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser. — $2C_6H_7ClN \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol.

2.4-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydropyridin bei 160° (Maquenne, Philippe, *C. r.* **139**, 841; *Bl.* [3] **33**, 106; vgl. Späth, Tschelnitz, *M.* **42** [1921], 255). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 98°. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,92) in Gegenwart von rotem Phosphor bei 170° Pyridin (M., Ph.).

2.6-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei längerem Erhitzen von Pyridin mit ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 210—220° (Sell, Dootson, *Soc.* **73**, 437). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2.6-Dichlor-isonicotinsäure auf 100° im Kohlendioxyd-Strom (S., D., *Soc.* **77**, 239). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 87—88°; leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und heißem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in starken Mineralsäuren in der Wärme (S., D., *Soc.* **73**, 437). — Gibt mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid keine Doppelsalze (S., D., *Soc.* **73**, 437).

3.5-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei mehrwöchiger Einw. von Chlor auf Pyridin-hydrochlorid bei 115—120° (Sell, Dootson, *Soc.* **75**, 986). Aus 3.5-Dichlor-picolinsäure beim Destillieren mit Glycerin (S., *Soc.* **93**, 1996). Neben 2.3.5-Trichlor-pyridin beim Erhitzen des entwässerten Bariumsalzes der Pyridin-disulfonsäure-(3.5) mit Phosphorpentachlorid auf 200° (Koenigs, Geigy, *B.* **17**, 1832). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 66—67° (K., G.; S., D.; S.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, leicht löslich in mäßig konz. Salzsäure (K., G.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., G.). Absorptionsspektrum in Alkohol: Purvis, *C.* **1908** II, 70; *Soc.* **95**, 295. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 190—200° 3.5-Diäthoxy-pyridin (S., *Soc.* **93**, 1998). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (K., G.). — $2C_5H_3NCl_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (K., G.).

2.3.5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Sell, *Soc.* **93**, 2001. — *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei mehrwöchiger Einw. von Chlor auf mit Chlorwasserstoff gesättigtes Pyridin bei 115—120° (Sell, *Soc.* **93**, 2001) sowie bei längerem Erhitzen von Pyridin mit ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 210—220° (Sell, Dootson, *Soc.* **73**, 437). Neben 3.5-Dichlorpyridin beim Erhitzen des entwässerten Bariumsalzes der Pyridin-disulfonsäure-(3.5) mit

3 Tln. Phosphorpentachlorid auf 200° (KOENIGS, GEIGY, *B.* 17, 1834). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 49—50° (S., D.; K., G.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, löslich in Petroläther (S., D.), unlöslich in Wasser und Säuren (K., G.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *C.* **1909** I, 765; *Soc.* **95**, 295. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 3.5-Dichlor-2-äthoxy-pyridin (K., G.; S., *Soc.* **93**, 2002). Mit Ammoniak entsteht 3.5-Dichlor-2-amino-pyridin (S., *Soc.* **93**, 2002). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: ca. 209° (Zers.) (K., G.). Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.4.5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, *Soc.* **87**, 800. — *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei längerem Erhitzen von Pyridin mit ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 210—220° (S., DOOTSON, *Soc.* **73**, 438). Bei der Einw. von trocknem Chlor auf Pyridin (S., D., *Soc.* **73**, 442; vgl. KEISER, *Am.* **8**, 310). Aus 3.4.5-Trichlor-picolinsäure bei der Destillation mit Glycerin (S., *Soc.* **87**, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73° (unkorr.) (S.), 71—72° (S., D.), 72° (K.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; löslich in starker Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure (S., D.). Absorptionsspektrum in Alkohol: BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1124; PURVIS, *Soc.* **95**, 295; *C.* **1909** I, 765. — $2C_5H_2NCl_3+HgCl_2$. Nadeln. F: 168° bis 170° (S., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_5H_2NCl_3+PtCl_4$. Krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (S., D.).

Cl Cl Cl N

x.x.x-Trichlor-pyridin $C_5H_2Cl_3N$. *B.* Neben anderen gechlorten Pyridinen bei der Einw. von ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf Pyridin bei 210—220° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Kp_{16-20}: 115—125°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißen konz. Säuren. Gibt mit Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid und Platinchlorid keine Verbindungen.

2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin C_5HNCl_4, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 3. — *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei der Einw. von ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf Pyridin bei 210—220° (S., D., *Soc.* **73**, 440) oder bei mehrwöchiger Einw. von getrocknetem Chlor auf Pyridin-hydrochlorid bei 115—120° (S., D., *Soc.* **75**, 986). — Nadeln (aus Alkohol). F: 21—22° (unkorr.); Kp_{24}: 135—137° (S., D., *Soc.* **75**, 986). Ist mit Wasserdampf flüchtig (S., D., *Soc.* **75**, 986). Absorptionsspektrum in Alkohol: BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1124. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° 2.3.5-Trichlor-4-amino-pyridin (S., D., *Soc.* **77**, 3). Beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge oder bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und konz. Salzsäure entsteht 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin (S., D., *Soc.* **83**, 400). Gibt mit Natriummalonester in siedendem Alkohol [2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-malonsäurediäthylester (S., D., *Soc.* **83**, 398). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (S., D., *Soc.* **73**, 440).

Cl Cl Cl N Cl

2.3.4.6-Tetrachlor-pyridin C_5HNCl_4, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 1. — *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei der Einw. von ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf Pyridin bei 210—220° (S., D., *Soc.* **73**, 440). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 74—75° (unkorr.); Kp_{16-20}: 130—135° (S., D., *Soc.* **73**, 440). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren (S., D., *Soc.* **73**, 440).

Cl Cl Cl N Cl

2.3.5.6-Tetrachlor-pyridin C_5HNCl_4, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei der Einw. von ca. 4 Mol Phosphorpentachlorid auf Pyridin bei 210—220° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 439). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-isonicotinsäure (Syst. No. 3249) beim Erhitzen mit Wasser auf 180° oder beim Destillieren mit Glycerin (S., D., *Soc.* **71**, 1081). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90—91° (unkorr.); Kp: 250—251° (S., D., *Soc.* **71**, 1081); Kp_{16-20}: 125—130° (S., D., *Soc.* **73**, 439). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser, verd. Alkalien und verd. Säuren (S., D., *Soc.* **71**, 1081). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht Pentachlor-pyridin (S., D., *Soc.* **71**, 1082).

Cl Cl Cl N Cl

Pentachlorpyridin C_5NCl_5, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Chlorpyridinen bei mehrwöchiger Einw. von trocknem Chlor auf Pyridin-hydrochlorid bei 115—120° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **75**, 986). Aus Pyridin, 2.3.5.6-Tetrachlor-pyridin oder 2.6-Dichlor-isonicotinsäure (Syst. No. 3249) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (S., D., *Soc.* **71**, 1082; **73**, 441). — Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (unkorr.) (S., D., *Soc.* **73**, 441). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (S., D., *Soc.* **71**, 1082). — Ist mit

Cl Cl Cl Cl N Cl

Wasserdampf flüchtig (S., D., *Soc.* **73**, 441). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *C.* **1909** I, 765; *Soc.* **95**, 296; BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1124. Hat keine basischen Eigenschaften (S., D., *Soc.* **71**, 1083). — Liefert mit alkoh. Ammoniak beim Erhitzen im Rohr auf 100 bis 110° 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin und 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin, beim Erhitzen auf 170—180° 3.5.6-Trichlor-2.4-diamino-pyridin (S., D., *Soc.* **73**, 779; **77**, 233, 771).

2-Brom-pyridin C_5H_4NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.5-Dibrom-pyridin bei 5-stdg. Erhitzen von N-Methyl-α-pyridon mit Phosphoroxybromid und Phosphorpentabromid auf 120—130° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1303). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 192—194°. D^{15}: 1,657. Etwas löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. — $C_5H_4NBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Salzsäure). F: 173°. — $C_5H_4NBr + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_5H_4NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln.

3-Brom-pyridin C_5H_4NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.5-Dibrom-pyridin bei der Einw. von Brom auf siedendes wasserfreies Pyridin-hydrochlorid oder Pyridin-sulfat (BLAU, *M.* **10**, 373) sowie beim Erhitzen von salzsaurem Pyridin mit Brom und Wasser im Rohr auf 200—210° (HOFMANN, *B.* **12**, 988; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **18**, 722; *G.* **15**, 187). Neben 3.5-Dibrom-pyridin und anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1 Mol N-Acetyl-piperidin mit 2 Mol Brom (H., *B.* **16**, 588). Durch Einw. von Bromoform auf Pyrrol-Kalium in absol. Äther in der Wärme (C., DENNSTEDT, *B.* **15**, 1173; *G.* **12**, 212) oder auf Pyrrol in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (C., SILBER, *B.* **18**, 723; *G.* **15**, 188). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Färbt sich am Licht nach einiger Zeit gelblich (C., D.). Kp: 173° (H., *B.* **16**, 589); Kp_{758}: 174° (korr.) (C., S.). D_4^0: 1,645 (C.,D.); D^{10}: 1,632 (H., *B.* **16**, 589). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., *B.* **12**, 990). Löslich in Wasser (C., D.). Reagiert stark alkalisch (C., D., *B.* **15**, 1173; *G.* **12**, 212). — Liefert mit Zink und verd. Salzsäure Pyridin (C., D.; C., S.). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 230—250° 3.5-Dibrom-pyridin (C., D., *B.* **15**, 1178; *G.* **12**, 218). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° entsteht 3-Äthoxy-pyridin (WEIDEL, BLAU, *M.* **6**, 664). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (C., D.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.*, **16**, 589). — Hydrobromid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.* **16**, 589). — $C_5H_4NBr + HCl + AuCl_3$ (bei 100°). Blättchen (H., *B.* **16**, 589). — $2C_5H_4NBr + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (H., *B.* **16**, 589; vgl. C., D.). — $2C_5H_4NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (C., D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 666). Beim Kochen mit Wasser entsteht ein gelbes Produkt der Zusammensetzung $2C_5H_4NBr + PtCl_4$ (C., D.; vgl. H., *B.* **16**, 589).

2.5-Dibrom-pyridin $C_5H_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 489; *C.* **1923** III, 1021; DEN HERTOG, WIBAUT, *R.* **51**, 945. — *B.* Neben wenig 2-Brom-pyridin beim Erhitzen von N-Methyl-α-pyridon mit Phosphorpentabromid auf 140—150° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°; ist schwach basisch (F.). Sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (F.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (F.). — $2C_5H_3NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. Wird von Wasser zerlegt (F.).

3.5-Dibrom-pyridin $C_5H_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Brom-pyridin bei der Einw. von Brom auf siedendes wasserfreies Pyridin-hydrochlorid oder Pyridin-sulfat (BLAU, *M.* **10**, 373) sowie beim Erhitzen von salzsaurem Pyridin mit Brom und Wasser im Rohr auf 200—210° (HOFMANN, *B.* **12**, 988; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **18**, 722; *G.* **15**, 187). Aus 3-Brom-pyridin-hydrochlorid beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 230—250° (C., DENNSTEDT, *B.* **15**, 1178; *G.* **12**, 218). Beim Erhitzen von trocknem Piperidin-hydrochlorid mit 5 Mol Brom auf 180° im Rohr (SCHOTTEN, *B.* **15**, 427). Neben 3-Brom-pyridin und anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1 Mol N-Acetyl-piperidin mit 2 Mol Brom (H., *B.* **16**, 588). Aus Piperidin-N-carbonsäure-äthylester beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Eisessig (SCH., *B.* **16**, 649). Aus Chinolinsäure und Brom bei 120—130° (PFEIFFER, *B.* **20**, 1351). Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der 3.5-Dibrom-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) mit Kalk (PF., *B.* **20**, 1349). Aus Pyridinpentacarbonsäure und Brom bei 170° (PF., *B.* **20**, 1351). Bei der Einw. von 5 Mol Brom auf das Hydrobromid des Tropidins (S. 177) bei 165° (LADENBURG, *A.* **217**, 148). Beim Erhitzen von x.x-Dibrom-apophyllin (Syst. No. 4427) mit konz. Salzsäure auf 200° bis 210° (VONGERICHTEN, *A.* **210**, 98, 101). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther oder durch Sublimation). F: 109—110° (H., *B.* **12**, 989; V.), 110° (SCH., *B.* **16**, 649), 110,5° (L.), 110—111° (PF.), 111° (WEIDEL, BLAU, *M.* **6**, 652), 112° (H., *B.* **16**, 588). Kp: 222° (H., *B.* **16**, 588). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., *B.* **12**, 989; V.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (H., *B.* **12**, 989; L.). — Wird durch Kochen mit Alkalien, konz. Salpetersäure oder Permanganat-Lösung nicht verändert

(H., *B.* **12**, 990; L.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 150° 3.5-Diäthoxy-pyridin, beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° außerdem 3-Oxy-5-äthoxy-pyridin (W., Bl., *M.* **6**, 652, 663). Liefert bei längerem Erhitzen mit Chloressigsäure im Rohr auf dem Wasserbad 1-Carboxymethyl-3.5-dibrom-pyridiniumchlorid (s. u.) (V., *B.* **15**, 1253). — $2C_5H_3NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln und Tafeln (H., *B.* **12**, 989; V., *A.* **210**, 101; Pf.).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridiniumhydroxyd $C_6H_7ONBr_2 = C_5H_3Br_2N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von x.x-Dibrom-apophyllin (Syst. No. 4427) mit konz. Salzsäure auf 180° (Vongerichten, *A.* **210**, 99). Das Jodid bildet sich beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (V.). Die Salze geben bei Behandlung mit Silberoxyd eine Lösung der freien Base (V.). — Die Base reagiert stark alkalisch. Die wäßr. Lösung färbt sich nach kurzer Zeit rötlich, wird beim Erwärmen rotviolett und scheidet ein rotbraunes Öl aus. — Chlorid. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid. Zerfällt bei 250° in Methylbromid und 3.5-Dibrom-pyridin. — $2C_6H_6Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Alkohol.

1-Carboxymethyl-3.5-dibrom-pyridiniumhydroxyd $C_7H_7O_3NBr_2 = C_5H_3Br_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Chlorid. *B.* Bei tagelangem Erhitzen von 3.5-Dibrom-pyridin mit Chloressigsäure im Rohr im Wasserbad (Vongerichten, *B.* **15**, 1253). — Nadeln. Zersetzt sich von 184° an und schmilzt bei 193° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Die wäßr. Lösung gibt beim Eindampfen Salzsäure ab. Liefert beim Kochen mit Natronlauge 3.5-Dibrom-pyridin. — $2C_7H_6O_2Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Braune Prismen. Färbt sich beim Trocknen bei 110° gelb. Leicht löslich in Wasser.

Dibrom-pyridin vom Schmelzpunkt 164—165° $C_5H_3Br_2N$. Diese Verbindung, der von O. Fischer, Riemerschmid, *B.* **16**, 1184 obige Konstitution zuerteilt wurde, ist von den Hertog, Wibaut, *R.* **51** [1932], 948 als 3.5-Dibrom-4-amino-pyridin (Syst. No. 3393) erkannt worden.

2-Jod-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-jod-pyridiniumhydroxyd C_6H_8ONI, s. nebenstehende Formel. — Jodid. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit 2 Mol Methyljodid auf 100° (O. Fischer, *B.* **32**, 1300). Nadeln (aus Wasser). F: 207° (Zers.) (F.). Gibt mit 20%iger wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung N-Methyl-thiopyridon-(2) (Michaelis, Hölken, *A.* **331**, 248).

I
N
HO CH₃

4-Jod-pyridin C_5H_4NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) im Rohr auf 145° (Haitinger, Lieben, *M.* **6**, 319). — Krystalle. F: ca. 100° (Zers.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_5H_4NI + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich.

I
N

2. Stammkerne C_6H_7N.

Methylpyridine (Picoline). Ältere Literaturangaben, die sich auf Picolingemische beziehen, wie sie bei der Destillation von Steinkohlenteer, Knochenöl, bituminösem Schiefer oder irischem Torf erhalten werden: Anderson, *A.* **60**, 86, 95; **70**, 36, 38; **80**, 55, 58; **94**, 361; **96**, 203; **105**, 342; Williams, *J.* **1854**, 494; **1855**, 552; Church, Owen, *J.* **1860**, 359; Thenius, *J.* **1861**, 502; Ramsay, *J.* **1876**, 780; **1877**, 436; **1878**, 440; Richard, *Bl.* [2] **32**, 487; Weidel, *B.* **12**, 2008; W., Ciamician, *B.* **13**, 85; Thorpe, *Soc.* **37**, 222; Hartley, *Soc.* **41**, 47; **47**, 719; vgl. a. Laycock, *Chem. N.* **78**, 210, 223; G. Lunge, H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, 5. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1912], S. 818.

1. ***2-Methyl-pyridin, α-Methyl-pyridin, α-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel. *Vorkommen und Bildung.* α-Picolin entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (Anderson, *A.* **60**, 86; Goldschmidt, Constam, *B.* **16**, 2979; Trobridge, *C.* **1909** I, 1761). α-Picolin findet sich auch im Braunkohlenteer (Frese, *Z. Ang.* **16**, 11; Ihlder, *Z. Ang.* **17**, 524) und im schottischen Schieferöl (Garrett, Smythe, *Soc.* **81**, 452). Über weiteres Vorkommen von Gemischen der isomeren Picoline s. o. — α-Picolin entsteht bei der Einw. von Acetaldehyd auf Aldehydammoniak (Syst. No. 3796), neben anderen Produkten (Dürkopf, Schlaugk, *B.* **21**, 297). Bei der Zinkstaub-Destillation von 4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin (Collie, Myers, *Soc.* **61**, 727). Beim Erhitzen von N-Methyl-pyridiniumjodid auf 300° (Lange, *B.* **18**, 3439; A. Ladenburg, *A.* **247**, 7). Aus Picolinsäure (Syst. No. 3249) beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 250—270° oder leichter beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (Seyfferth, *J. pr.* [2] **34**, 246, 247). Bei der

N ·CH₃

Destillation von 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5) mit Calciumhydroxyd (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* **20**, 1660; **21**, 294). — Zur Isolierung von α-Picolin aus Teerbasen führt man die bei 128—134° übergehende Fraktion in die Quecksilberchlorid-Doppelsalze über, krystallisiert diese fraktioniert und zerlegt das schwer lösliche Quecksilberchlorid-Doppelsalz des α-Picolins mit Natronlauge oder Kalilauge (LANGE, *B.* **18**, 3436; A. LADENBURG, *A.* **247**, 5; HOHENEMSER, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2522; CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 3; vgl. dazu a. FLASCHNER, *Soc.* **95**, 669). Zur Reinigung über das Chloroplatinat vgl. WEIDEL, *B.* **12**, 2008; LANGE, *B.* **18**, 3436.

Physikalische Eigenschaften. Flüssigkeit von charakteristischem, pyridinähnlichem Geruch. Kp: 129° (A. LADENBURG, *A.* **247**, 6); Kp_{763}: 129,5° (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 452); Kp_{760}: 128,8° (korr.) (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 4). D_4^{25}: 0,9410 (DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1732); $D_4^{16,7}$: 0,9484 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); D_4^{15}: 0,9497 (C., WH.); D_4^{0}: 0,9652 (A. L.). Viscosität bei 25°: 0,00792 g/cmsec (D., TH., H.). Spezifische Wärme zwischen 76,8° (0,4219 cal/g) und 118,47° (0,4389 cal/g): C., WH., *Am.* **29**, 26; vgl. a. KAHLENBERG, *C.* **1901** II, 387. Verdampfungswärme beim Siedepunkt: 93,3 cal/g (C., WH.; vgl. a. K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 815,4 kcal/Mol (C., WH., *Am.* **29**, 15). $n_\alpha^{16,7}$: 1,4984; $n_D^{16,7}$: 1,5029; $n_\gamma^{16,7}$: 1,5244 (BRÜHL); $n_D^{17,1}$: 1,5024 (C., WH., *Am.* **29**, 48). Zum Brechungsvermögen vgl. a. GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246; NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 279. — Dielektr.-Konst. bei 22°: 9,5 ($\lambda = 70$ cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816); bei 20°: 9,8 ($\lambda = 84$ cm) (SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 4). — Kritische Lösungstemperatur des Systems α-Picolin-Wasser-Kaliumchlorid: FLASCHNER, *Soc.* **95**, 676. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 142; *G.* **39** I, 572. Dichte und Viscosität der Gemische mit Wasser bei 25°: DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1732. Einfluß von α-Picolin auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 118, 133. Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure: PURVIS, *Soc.* **95**, 296. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 114; von Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd bei 0°: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 556; W., *Ph. Ch.* **43**, 441. Wärmetönung bei der Neutralisation mit $^1/_2$n-Salzsäure bei 17,5°: CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 36. Verteilung von Säuren zwischen α-Picolin und Anilin bezw. zwischen α-Picolin und p-Toluidin: G., S., *Ph. Ch.* **29**, 98; G., *A.* **351**, 113, 125. Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $3,2 \times 10^{-8}$ (C., WH., *Am.* **29**, 46; vgl. a. G., S., *Ph. Ch.* **29**, 114; VELEY, *Soc.* **93**, 2138).

Chemisches Verhalten. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung Picolinsäure (WEIDEL, *B.* **12**, 1992, 1994). Durch mehrtägige Einw. von Natrium auf α-Picolin bei Zimmertemperatur und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 2.2'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') (Syst. No. 3485) (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] **42**, 430; **44**, 410; vgl. AHRENS, *B.* **21**, 2930; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **43**, 174). α-Picolin wird durch Natrium in absol. Alkohol zu α-Pipecolin (S. 95) reduziert (LADENBURG, *A.* **247**, 62). α-Pipecolin erhält man auch bei der elektrolytischen Reduktion von α-Picolin in 10%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 577). Beim Einleiten von Chlor in mit Chlorwasserstoff gesättigtes α-Picolin bei 105—110° erhält man 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin und andere Produkte (SELL, *Soc.* **87**, 801; **93**, 1993). Reaktionen mit Metallsalzen: OE. DE C., *Bl.* [2] **43**, 172. Geschwindigkeit der Reaktion von α-Picolin mit Methylbromid und mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 413; *C.* **1902** II, 86. α-Picolin vereinigt sich mit Alkylhalogeniden bei Zimmertemperatur oder bei 100° im allgemeinen unter Bildung der entsprechenden Halogenalkylate; es reagiert jedoch nicht mit tert.-Butylchlorid in der Siedehitze und liefert mit tert.-Butyljodid bei 100° α-Picolin-hydrojodid und Methyl-propen (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 828). Bei längerem Erhitzen von α-Picolin mit 1 Mol 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130—135° erhält man vorwiegend 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin (LADENBURG, *B.* **22**, 2584; **24**, 1620; *A.* **301**, 124) neben 2-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-pyridin (KOENIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1344; LIPP, RICHARD, *B.* **37**, 738); erhitzt man 1 Mol α-Picolin mit 2 Mol Formaldehyd in 40%iger Lösung längere Zeit auf 135—140°, so erhält man etwa gleiche Mengen 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin und 2-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-pyridin (LI., R.) sowie geringe Mengen 2-[β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-pyridin (LI., ZIRNGIBL, *B.* **39**, 1046). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Picolin und Methylal mit etwas Zinkchlorid auf 280° entsteht Di-α-picolyl-methan (Syst. No. 3485) (LA., *B.* **21**, 3100). α-Picolin liefert mit Paraldehyd im Rohr bei 250—260° 2-Propenyl-pyridin (LA., *B.* **19**, 439, 2578; *A.* **247**, 26), analog mit Aceton 2-[β-Methyl-α-propenyl]-pyridin (STOEHR, *J. pr.* [2] **42**, 425). Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Wasser im Rohr auf 135° 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin (ROTH, *B.* **33**, 3478), beim Erhitzen auf 160° α-Stilbazol (LÖFFLER, GRUNERT, *B.* **40**, 1342). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid bei 220—225° erhält man α-Stilbazol (BAURATH, *B.* **20**, 2719); eine von LADENBURG (*B.* **36**, 118) bei dieser Reaktion neben α-Stilbazol erhaltene und als 1.2-Diphenyl-3-[α-pyridyl]-cyclopropan aufgefaßte Verbindung ist nach SHAW (*Soc.* **125** [1924], 2363) 2.6-Distyryl-pyridin, das seine Entstehung dem in rohem α-Picolin vorhandenen 2.6-Dimethyl-pyridin verdankt.

Beim Erhitzen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° erhält man $\alpha.\gamma$-Diketo-β-[α-pyridyl]-hydrinden $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3225) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N$ (S. 237) (v. HUBER, *B.* **36**, 1654, 1659; vgl. JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 2604; EIBNER, K. HOFMANN, *B.* **37**, 3023; EI., LÖBERING, *B.* **39**, 2447). Neben einer Verbindung $C_{14}H_{10}O_2NCl$ (S. 237) erhält man $\alpha.\gamma$-Diketo-β-[α-pyridyl]-hydrinden auch durch Einw. von Phthalylchlorid auf α-Picolin in Benzol (v. HU., *B.* **36**, 1658; vgl. EI., HO., *B.* **37**, 3025; EI., L., *B.* **39**, 2450). Mit Phthalimid kondensiert sich α-Picolin in Gegenwart von Zinkchlorid zu 3-α-Picolyliden-phthalimidin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot C_5H_4N)}{CO}>NH$ (Syst. No. 3572) (v. H., *B.* **36**, 1664).

Beim Kaninchen tritt nach subcutaner Injektion von α-Picolin Picolinsäure-carboxymethylamid im Harn auf (COHN, *H.* **18**, 119; *B.* **27**, 2907).

Salze und additionelle Verbindungen des α-Picolins.

$C_6H_7N + HCl + {}^1/_2 H_2O$. Sehr zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei ca. 200°, nach dem Entwässern bei ca. 80° (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 840). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* **93**, 2138. — $C_6H_7N + HBr$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). Destilliert bei 306° ohne Zersetzung (M.). — $C_6H_7N + HBr + Br$. Rote Krystalle. F: 76° (M.). — $C_6H_7N + HBr + 2Br$. Dunkelrotes Öl. Erstarrt nicht oberhalb —15° (M.). — $C_6H_7N + HI$. Unbeständig (M., *Am. Soc.* **21**, 831). — $C_6H_7N + HI + Br$. Dunkelrote Krystalle. F: 68° (M.). — $C_6H_7N + HI + 2Br$. Rote Krystalle. F: 58° (M.). — $C_6H_7N + HI + I$. Dunkelbraune Prismen. F: ca. 95° (M.). — $C_6H_7N + HI + 2I$. Dunkelbraune Krystalle. F: 44° (M.). — $C_6H_7N + HI + 4I$. Öl, das bei —25° nicht erstarrt (M.). — $4C_6H_7N + CuCl_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (TOMBECK, *A. ch.* [7] **22**, 129). — $2C_6H_7N + CuCl_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (To., *A. ch.* [7] **22**, 126). — $2C_6H_7N + 2HCl + CuCl_2 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle. Konzentrierte wäßrige Lösungen sind gelblichgrün, verdünnte blau (To., *A. ch.* [7] **22**, 128). — $4C_6H_7N + Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$. Blaue Krystalle. Geht an der Luft in die Verbindung $2C_6H_7N + Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$ über (To., *A. ch.* [7] **22**, 130). — $4C_6H_7N + CuSO_4$. Grünlich. Zersetzt sich bei höherer Temperatur (To., *A. ch.* [7] **22**, 129). — $2C_6H_7N + CuSO_4 + 5H_2O$. Blaue Krystalle. Löslich in kaltem Wasser; wenig beständig (To., *A. ch.* [7] **22**, 129). — Verbindung mit Kupferacetat $4C_6H_7N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle (To., *A. ch.* [7] **22**, 132). — Verbindung mit Kupferoxalat $4C_6H_7N + CuC_2O_4 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (To., *A. ch.* [7] **22**, 131). — $2C_6H_7N + AgCl$. Nadeln (To., *A. ch.* [7] **21**, 446). Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — $3C_6H_7N + 2AgBr$. Gelbe Tafeln (To., *A. ch.* [7] **21**, 446). Färbt sich am Licht braun. — $2C_6H_7N + AgI$. Gelbe Nadeln (To., *A. ch.* [7] **21**, 447). — $3C_6H_7N + 2AgI$. Nadeln (To., *A. ch.* [7] **21**, 447). Zersetzt sich an der Luft. Dissoziationsdruck zwischen 0° und 110°: To., *A. ch.* [7] **21**, 468. — $2C_6H_7N + AgCN$. Krystalle. Wenig beständig (To., *A. ch.* [7] **21**, 448). — $C_6H_7N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 167—168° (LADENBURG, *A.* **247**, 7), 175° (TROBRIDGE, *C.* **1909** I, 1762), 183—184° (COLLIE, MYERS, *Soc.* **61**, 728; vgl. a. FEIST, *Ar.* **240**, 245). — $2C_6H_7N + ZnCl_2$ (bei 120°). Krystalle (aus Alkohol) (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **9**, 517). — $2C_6H_7N + ZnBr_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 442). — $2C_6H_7N + ZnI_2$. Krystalle (To., *A. ch.* [7] **21**, 443). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_6H_7N + CdCl_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (To., *A. ch.* [7] **21**, 444). — $2C_6H_7N + CdBr_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (To., *A. ch.* [7] **21**, 445). — $2C_6H_7N + CdI_2$. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur (To., *A. ch.* [7] **21**, 445). — $[C_6H_7N(OH)]_2Hg$. Vgl. darüber GARBARINI, *G.* **27** I, 23; PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 230; *G.* **28** II, 472. — $5C_6H_7N + 3HgCl_2$. *B.* Aus den Komponenten ohne Lösungsmittel (G.; P.). Nadeln. F: 170—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_6H_7N + HgCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (GARB., *G.* **27** I, 27; P., *Z. a. Ch.* **15**, 230). Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JANDER, *Z. Kr.* **20**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 672). F: 154° (LADENBURG, *A.* **247**, 6; FREBE, *Z. Ang.* **16**, 12), 153—153,5° (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 3), 151° (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 452; TROBRIDGE, *C.* **1909** I, 1762). — $2C_6H_7N + HgSO_4 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser; sehr leicht löslich in Wasser; wird von Alkohol zersetzt (GARB.; P.). — $C_6H_7N + HCl + 2PbCl_2$. Blättchen (aus picolinhaltigem Alkohol oder Salzsäure). Zersetzt sich bei 80—90°; wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (GOEBBELS, *B.* **28**, 793). — $2C_6H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Rhombische, hellgelbe Nadeln und Spieße (GUTBIER, WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90** [1914], 506; vgl. GOE.). Wird durch Wasser zersetzt (GOE.). — $C_6H_7N + HCl + SbF_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 117°; wird von Wasser und Alkohol zersetzt (REDENZ, *Ar.* **236**, 271). — $C_6H_7N + HSCN + Cr(NH_3)_2(SCN)_3$. Rote Blättchen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2]

45, 364). — $2C_6H_7N + PdCl_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (GUTBIER, KRELL, *B.* 39, 621; G., WOERNLE, *B.* 39, 4137). — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., WOE.). — $2C_6H_7N + PdBr_2$. Gelbrote Blättchen (G., K.; G., WOE.). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Braune Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., WOE.). — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_4$. Rote Nadeln (G., WOE.). Schwer löslich. — $2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 306, 313; G., RIESS, *B.* 42, 4774). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol (G., L.). — $2C_6H_7N + 2HBr + IrBr_4$. Tief blauschwarze Krystalle (aus bromhaltiger verdünnter Bromwasserstoffsäure). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure; lichtempfindlich (G., R., *B.* 42, 4777). — $2C_6H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats (aus stark verdünnter Salzsäure) (STOEHR, *J. pr.* [2] 42, 421). Monoklin prismatisch (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 672). Dimorph(?) (TROBRIDGE, *C.* 1909 I, 1762). F: 183° (Zers.) (FRESE, *Z. Ang.* 16, 12), 195° (Zers.) (ST.), 216—217° (COLLIE, MYERS, *Soc.* 61, 727). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 25—26 Tln. stark verdünnter Salzsäure (ST.). — Pikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 169—171° (COL., M., *Soc.* 61, 728), 165° (LADENBURG, *A.* 247, 7), 164° (CONSTAM, WHITE, *Am.* 29, 38). Mäßig löslich in Wasser (L.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: CONST., WH.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus α-Picolin.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}C(OH)(CH_2\cdot C_5H_4N)\\CO\end{smallmatrix}{>}O(?)$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von α-Picolin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200—230° (v. HUBER, *B.* 36, 1659). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CCl(CH_2\cdot C_5H_4N)\\CO\end{smallmatrix}{>}O(?)$. *B.* Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf α-Picolin in Benzol (v. HUBER, *B.* 36, 1658). — Öl. — $C_{14}H_{10}O_2NCl + HCl$. Blaßgelbe Blättchen. F: 196°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Funktionelle Derivate des α-Picolins.

α-Picolin-hydroxymethylat, N-Methyl-α-picoliniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = CH_3\cdot C_5H_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid erhält man aus α-Picolin und Methylbromid bezw. Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (MURRILL, *Am. Soc.* 21, 828, 842). — Chlorid $C_7H_{10}N\cdot Cl + H_2O$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 70° (M., *Am. Soc.* 21, 841). — Bromid $C_7H_{10}N\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot Br + 2Br$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 111° (M.). — Jodid $C_7H_{10}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (M.), 224—224,5° (JONES, *Soc.* 83, 1415). — $C_7H_{10}N\cdot I + 2Br$. Orangerote Nadeln. F: 121,5° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + IBr$. Rotbraune Nadeln. F: 113° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 2I$. Blauschwarze Blättchen (aus Alkohol). F: 134° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 4I$. Blauschwarze Nadeln. F: 60° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 6I$. Dunkelgrüne Blättchen. F: 57°; verliert an der Luft Jod (M.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Tafeln. F: 225—226° (J.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_7H_{10}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Nadeln (aus Aceton). F: 162—164° (J.). Schwer löslich in Essigester, sehr leicht in Methylenglykoldiäthyläther. $[\alpha]_D$: +14,6° (Wasser; c = 2,3). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_7H_{10}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln (aus Essigester + Methylenglykoldiäthyläther). F: 186—187° (J.). Sehr schwer löslich in Aceton und Essigester, leichter in Methylenglykoldiäthyläther. $[\alpha]_D$: +64,5° (Wasser; c = 2,1).

α-Picolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-α-picoliniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_4N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid erhält man aus α-Picolin und Äthylbromid bezw. Äthyljodid beim Erhitzen (MURRILL, *Am. Soc.* 21, 829, 842). — Beim Erhitzen des Jodids auf 300° entstehen 2-Methyl-4-äthyl-pyridin und 2-Methyl-6-äthyl-pyridin (LADENBURG, *A.* 247, 46). — Bromid $C_8H_{12}N\cdot Br$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 97° (M.). — Jodid $C_8H_{12}N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 123° (M.). — $C_8H_{12}N\cdot I + 2I$. Dunkelbraunes Öl, das bei —25° nicht erstarrt (M.). — $C_8H_{12}N\cdot I + 4I$. Grünschwarzes Öl (M.).

α-Picolin-hydroxypropylat, N-Propyl-α-picoliniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_5H_4N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin und Propyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* 21, 829). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. — $C_9H_{14}N\cdot I + 4I$. Braune Nadeln. F: 16°. — $C_9H_{14}N\cdot I + 4I$. Grünschwarzes Öl.

α-Picolin-hydroxyisopropylat, N-Isopropyl-α-picoliniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_5H_4N[CH(CH_3)_2]\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Isopropyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* 21, 829). Nadeln. F: 142°. — $C_9H_{14}N\cdot I + I$. Hellbraune Würfel. F: 106°. Geht beim Erwärmen in alkoh. Lösung in die folgende Verbindung über. — $C_9H_{14}N\cdot I + 2I$. Hellbraune Nadeln. F: 60°. — $C_9H_{14}N\cdot I + 4I$. Grünlichschwarzes Öl.

N-Butyl-α-picoliniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Butyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 829). Strohfarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 2I$. Hellbraune Nadeln. F: 33°. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 4I$. Dunkelbraunes Öl.

N-sek.-Butyl-α-picoliniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N[CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus α-Picolin und sek.-Butyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 830). Unbeständig. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 2I$. Braunes Öl. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 4I$. Grünlichschwarzes Öl.

N-Isobutyl-α-picoliniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus α-Picolin und Isobutyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 830). Sehr hygroskopisch. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 2I$. Dunkelbraunes Öl. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 4I$. Braunschwarzes Öl.

N-Isoamyl-α-picoliniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(C_5H_{11}) \cdot OH$. — Jodid. $C_{11}H_{18}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Isoamyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 831). Strohfarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. — $C_{11}H_{18}N \cdot I + I$. Hellbraune Blättchen. F: 96°. — $C_{11}H_{18}N \cdot I + 2I$. Hellbraune Blättchen. F: 22°. — $C_{11}H_{18}N \cdot I + 4I$. Braunschwarzes Öl.

N-Allyl-α-picoliniumhydroxyd $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_9H_{12}N \cdot I$. *B.* Aus α-Picolin und Allyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 831). Würfel (aus Alkohol). F: 70°. — $C_9H_{12}N \cdot I + 2Br$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 84°. — $C_9H_{12}N \cdot I + 2I$. Rotbraune Nadeln. F: 62°. — $C_9H_{12}N \cdot I + 4I$. Grünschwarzes Öl.

Substitutionsprodukte des α-Picolins.

4-Chlor-2-methyl-pyridin C_6H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-6-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 405). — Flüssigkeit. Kp: 162,5—163,5° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

5-Chlor-2-methyl-pyridin C_6H_6NCl, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAF, *J. pr.* [2] **133** [1932], 20, 30, 39. — *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin oder 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200—220° (OST, *J. pr.* [2] **27**, 278; vgl. GR.). — Prismen. F: 21°; Kp: 164—165°; D^{20}: 1,146 (O.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (O.). Riecht intensiv nach Pyridin (O.). — Liefert beim Behandeln mit Jod und Natronlauge 5-Chlor-x-jod-2-methyl-pyridin (O.). Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure unterhalb 250° nicht angegriffen; bei 270° entsteht in geringer Menge anscheinend 2-Methyl-piperidin; daneben findet Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak statt (O.). — $C_6H_6NCl + HCl$. Prismen (O.). Wird beim Erwärmen mit Wasser gespalten. — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln und Prismen (O.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin $C_6H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° (COLLIE, MYERS, *Soc.* **61**, 726; SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 408). — Flüssig. Kp: 205—206° (korr.) (C., M.; S., C.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2) (S., C.). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom auf Rotglut α-Picolin (C., M.). — $2C_6H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Salzsäure) (C., M.).

4.5.2¹.2¹.2¹-Pentachlor-2-methyl-pyridin, 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin $C_6H_2NCl_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAF, *J. pr.* [2] **133**, [1932], 39. — *B.* Neben 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin beim Erhitzen von Komenaminsäure (Syst. No. 3349) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 250° (OST, *J. pr.* [2] **27**, 275). — Wurde nicht rein erhalten (O.). — Geht beim Kochen mit Wasser langsam, schnell beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure in 4.5-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2) über (O.).

3.4.5.2¹.2¹.2¹-Hexachlor-2-methyl-pyridin, 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin C_6HNCl_6, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Chlorwasserstoff gesättigtes α-Picolin bei 105—110° (SELL, *Soc.* **87**, 801; **93**, 1993). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°; Kp_{12}: 175—180° (S.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (S.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **95**, 298. — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure 3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2) (S.).

4.5.6.2¹.2¹.2¹-Hexachlor-2-methyl-pyridin, 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin C_6HNCl_6, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAF, *J. pr.* [2] **133** [1932], 39. — *B.* Aus Komenaminsäure durch Erhitzen mit 6—7 Mol Phosphorpentachlorid auf 280—290° (OST, *J. pr.* [2] **27**,

277). Beim Erhitzen von 4.5-Dioxy-2-methyl-pyridin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° (BELLMANN, *J. pr.* [2] **29**, 20). — Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 60° (O.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien (O.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200—220° 5-Chlor-2-methyl-pyridin (O.). Gibt beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure 4.5-Dichlor-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (O.; vgl. GR.).

5-Chlor-x-jod-2-methyl-pyridin $C_6H_5NClI = CH_3 \cdot C_5H_2NClI$. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2-methyl-pyridin mit Jod und Natronlauge (OST, *J. pr.* [2] **27**, 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. In Wasser schwer löslich. — Chloroplatinat. Blättchen.

2. ***3-Methyl-pyridin, β-Methyl-pyridin, β-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel. *V.u.B.* β-Picolin entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher (in geringer Menge) im Steinkohlenteer (MOHLER, *B.* **21**, 1007; vgl. a. A. LADENBURG, *B.* **21**, 286). Ist in größerer Menge im Braunkohlenteer enthalten (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 524). Über das Vorkommen im Knochenöl vgl. WEIDEL, *B.* **12**, 2008. β-Picolin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Tribromhydrin mit alkoh. Ammoniak auf 250° (BAEYER, *A.* **155**, 290). Bei der trocknen Destillation von Acroleinammoniak (B., *A.* **155**, 283; vgl. CLAUS, *A. Spl.* **2**, 134; *A.* **130**, 185; **158**, 222). Beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumsulfat und Schwefelsäure (STORCH, *B.* **19**, 2457) oder mit Ammoniumphosphat, neben anderen Produkten (STORCH, *B.* **19**, 2459; STOEHR, *J. pr.* [2] **43**, 154; **45**, 22; vgl. a. A. LADENBURG, *B.* **23**, 2688; SCHWARZ, *B.* **24**, 1676). Bei längerem Erhitzen von Glycerin und Acetamid mit Phosphorpentoxyd (ZANONI, *J.* **1882**, 498; HESEKIEL, *B.* **18**, 910, 3091). Neben Trimethylenimin (S. 2) bei der Destillation von Trimethylendiamin-hydrochlorid (A. LADENBURG, SIEBER, *B.* **23**, 2727). Beim Erhitzen des Oxims von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit Phosphorpentoxyd, neben anderen Produkten (WALLACH, *A.* **309**, 16). Bei der Destillation von Strychnin (STOEHR, *B.* **20**, 2728; *J. pr.* [2] **42**, 408; LOEBISCH, MALFATTI, *M.* **9**, 632) oder Brucin (BEREND, STOEHR, *J. pr.* [2] **42**, 417) mit Kalk. Bei der trocknen Destillation von Veratrin (AHRENS, *B.* **23**, 2706). — Zur Isolierung von reinem β-Picolin aus technischem β-Picolin erhitzt man das Produkt mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 225°; dabei bleibt β-Picolin unverändert, während α- und γ-Alkyl-pyridine reagieren (SCHWARZ, *B.* **24**, 1678; MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2526). Zur Reinigung über das Quecksilberchlorid-Doppelsalz bezw. Zinkchlorid-Doppelsalz vgl. CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 4; FLASCHNER, *Soc.* **95**, 669.

Flüssigkeit von süßlichem, nicht unangenehmem Geruch (A. LADENBURG, *A.* **247**, 9). Kp_{760}: 143,4° (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 4); Kp: 143,5° (korr.) (SCHWARZ, *B.* **24**, 1678), 144—145° (STOEHR, *J. pr.* [2] **43**, 154). D_4^0: 0,9726 (SCH.); D_4^{15}: 0,9613 (C., WH.); D_4^{24}: 0,9539 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). Viscosität bei 25°: 0,00872 g/cmsec (DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1732). Spezifische Wärme zwischen 76,6° (0,4242 cal/g) und 129,4° (0,4427 cal/g): C., WH., *Am.* **29**, 27. Verdampfungswärme beim Siedepunkt: 96,7 cal/g (C., WH.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 812,4 kcal/Mol (C., WH., *Am.* **29**, 16). $n_D^{16,1}$: 1,5072 (C., WH., *Am.* **29**, 48); n_α^{24}: 1,4996; n_D^{24}: 1,5043; n_γ^{24}: 1,5257 (BRÜHL). Dielektr.-Konst. bei 22°: 10,7 ($\lambda = 70$ cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). — Kritische Lösungstemperatur des Systems β-Picolin-Wasser: FLASCHNER, *Soc.* **95**, 671. Dichte und Viscosität der Gemische mit Wasser bei 25°: DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1732. Wärmetönung bei der Neutralisation mit $^1/_2$n-Salzsäure bei 17,5°: C., WH., *Am.* **29**, 36. Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $1,1 \times 10^{-6}$ (C., WH., *Am.* **29**, 46). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Nicotinsäure (WEIDEL, *B.* **12**, 1992, 2004). Gibt bei mehrtägiger Einw. von Natrium in der Kälte und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser 3.3'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') (STOEHR, WAGNER, *J. pr.* [2] **48**, 2). Wird durch Natrium in absol. Alkohol zu β-Pipecolin (S. 100) reduziert (HESEKIEL, *B.* **18**, 911; A. LADENBURG, *A.* **247**, 67). Gibt beim Erhitzen mit Brom und konz. Salzsäure auf 150° 3-Brommethyl-pyridin und höher bromierte Produkte (DEHNEL, *B.* **33**, 3498; vgl. *B.* **34**, 144). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 413; *C.* **1902** II, 86. Reaktion mit Chloranil: IMBERT, *C. r.* **133**, 164.

Salze und additionelle Verbindungen. Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 5). — Hydrochlorid. Krystalle; zerfließt sofort an der Luft (HESEKIEL, *B.* **18**, 3093; LADENBURG, *A.* **247**, 9). — $3C_6H_7N + AgNO_3$. Nadeln oder Prismen. Ziemlich wenig beständig (STOEHR, *J. pr.* [2] **45**, 31). — $C_6H_7N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 182—184° (H., *B.* **18**, 3093; L., *A.* **247**, 9), 186° (SCHWARZ, *B.* **24**, 1678). — $2C_6H_7N + ZnCl_2$. Nadeln. F: 158° (H.; L.; ST.). Leichter löslich in Alkohol als in Wasser (ST.). — $C_6H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus stark verd. Salzsäure) oder Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (ST., *J. pr.* [2] **45**, 30; C., WH.), 147—149° (SCHWARZ, *B.* **24**, 1678). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (C., WH.). — $2C_6H_7N + PtCl_4$. *B.* Neben dem folgenden Salz beim Kochen der wäßr. Lösung des normalen Chloroplatinats (BAEYER, *A.* **155**, 288;

St., *B.* **23**, 3154; *J. pr.* [2] **45**, 29). Gelbe Blättchen oder Nädelchen. F: 259° (Zers.) (St., *J. pr.* [2] **45**, 29). — $2C_6H_7N + HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 220—224° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (St., *J. pr.* [2] **45**, 30). — $2C_6H_7N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbrote Prismen. Triklin pinakoidal (Jander, *Z. Kr.* **20**, 243; vgl. B.; H., *B.* **18**, 3093; Stoehr, *J. pr.* [2] **45**, 26; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 674). Schmilzt wasserfrei bei 201—202° unter Zersetzung (St., *B.* **23**, 3153; *J. pr.* [2] **45**, 26; Schwarz, *B.* **24**, 1678). Leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Alkohol (St., *B.* **20**, 2730). — Pikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 149—150° (L., *A.* **247**, 10; Schwarz, *B.* **24**, 1678), 149,5° (C., Wh., *Am.* **29**, 38). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (L.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: C., Wh.

β-Picolin-hydroxymethylat, N-Methyl-β-picoliniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. — $C_7H_{10}N \cdot I + 2I$. Hellbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 36° (Murrill, *Am. Soc.* **21**, 834). — $C_7H_{10}N \cdot I + 4I$. Braunschwarzes Öl, das bei —25° nicht fest wird.

N-Carboxymethyl-β-picoliniumhydroxyd, Ammoniumbase des β-Picolinbetains $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_5H_4N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von β-Picolin mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad; das freie Betain erhält man aus dem salzsauren Salz (Krüger, *J. pr.* [2] **43**, 364, 366) oder aus N-[Carbäthoxy-methyl]-β-picoliniumchlorid (K., *J. pr.* [2] **43**, 370) durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd.

Anhydrid, β-Picolinbetain $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_5H_4\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. Blättchen mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol oder durch Erwärmen in wasserfreies β-Picolinbetain über.

Salze $C_8H_{10}O_2N \cdot Ac$ bezw. $C_8H_9O_2N + HAc$. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Prismen. F: 189° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_8H_9O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 222°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Verbindung von salzsaurem β-Picolinbetain mit Pyridinbetain $C_8H_9O_2N + HCl + C_7H_7O_2N + H_2O$. Blättchen (aus absol. Alkohol).

N-[Carbäthoxy-methyl]-β-picoliniumhydroxyd $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_5H_4N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht bei mehrtägiger Einw. von Chloressigsäureäthylester auf β-Picolin (Krüger, *J. pr.* [2] **43**, 369). — Chlorid. Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Zersetzt sich bei 153°. Gibt beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd β-Picolinbetain. — $2C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 207°.

3¹-Brom-3-methyl-pyridin, 3-Brommethyl-pyridin $C_6H_6NBr = CH_2Br \cdot C_5H_4N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von β-Picolin mit Brom und konz. Salzsäure auf 150° (Dehnel, *B.* **33**, 3498). — Sehr zersetzlich. Reizt die Haut und die Augenschleimhäute. — Beim Kochen des Pikrats mit Wasser entsteht das Pikrat des 3-Oxymethyl-pyridins. — Pikrat $C_6H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 114°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Aceton.

3. ***4-Methyl-pyridin, γ-Methyl-pyridin, γ-Picolin*** C_6H_7N, s. nebenstehende Formel. *V.* u. *B.* γ-Picolin ist ein Bestandteil des Pferdeharns (Achelis, Kutscher, *H.* **52**, 91). Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (Schulze, *B.* **20**, 413; Ladenburg, *B.* **21**, 286; *A.* **247**, 10; Trobridge, *C.* **1909** I, 1761; vgl. a. Goldschmidt, Constam, *B.* **16**, 2980). γ-Picolin entsteht auch bei der trocknen Destillation der Braunkohle (Ihlder, *Z. Ang.* **17**, 524). Beim Erhitzen von N-Methyl-pyridiniumjodid auf 300° (Lange, *B.* **18**, 3439; Ladenburg, *A.* **247**, 12). Bei der Destillation von 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Kalk (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2850). Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4) mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 170—180° (Behrmann, Hofmann, *B.* **17**, 2696). Aus den Hydrochloriden der rechtsdrehenden β-Cincholoiponsäure (Syst. No. 3274) (Skraup, *M.* **17**, 368) oder der racem. α- oder β-Cincholoiponsäure (Wohl, Losanitsch, *B.* **40**, 4707, 4711) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 265—280°. Beim Glühen von Spartein (Syst. No. 4788) mit Kalk (Ahrens, *B.* **21**, 828). — Zur Isolierung von reinem γ-Picolin aus technischem β-Picolin führt man die bei 144—145° siedende Fraktion in die Verbindung mit Zinkchlorid über, krystallisiert diese mehrmals aus Alkohol um und zerlegt sie mit Kalilauge (Flaschner, *Soc.* **95**, 669). Zur Reinigung über das Quecksilberchlorid-Doppelsalz vgl. Ahrens, *B.* **38**, 155; Constam, White, *Am.* **29**, 6; Fl.; v. Braun, Schmatloch, *B.* **45** [1912], 3649; Meisenheimer, *A.* **420** [1920], 192, 197.

CH_3 (Formel: Pyridinring mit N)

Flüssigkeit. Kp: 145° (Flaschner, *Soc.* **95**, 670), 142,5—144,5° (korr.) (Ladenburg, *A.* **247**, 12); Kp_{760}: 143,1° (Constam, White, *Am.* **29**, 7). D_4^{15}: 0,9571 (C., Wh., *Am.* **29**, 7); D_0^0: 0,9742 (L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 816 kcal/Mol (C., Wh., *Am.* **29**, 17). n_D^{15}: 1,5064 (C., Wh., *Am.* **29**, 48). Kritische Lösungstemperatur des Systems γ-Picolin-Wasser-Kaliumchlorid: Fl., *Soc.* **95**, 676. Dissoziationskonstante k bei 25°: ca.

$1{,}1 \times 10^{-8}$ (C., WH., *Am.* **29**, 46). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-carbonsäure-(4) (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2698). Durch Einw. von Natrium auf γ-Picolin und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht ein 4.4'-Dimethyl-dipyridyl-(x.x') (Syst. No. 3485) (AHRENS, *B.* **38**, 156). Durch Natrium in absol. Alkohol wird γ-Picolin zu γ-Pipecolin reduziert (LADENBURG, *A.* **247**, 69). Erhitzt man γ-Picolin mit 1 Mol Formaldehyd in 20%iger Lösung 20 Stdn. auf 135—140°, so erhält man 4-[β-Oxy-äthyl]-pyridin (LÖFFLER, STIETZEL, *B.* **42**, 126). Mit überschüssiger 35%iger Formaldehyd-Lösung gibt γ-Picolin bei 100° 4-[β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-pyridin (Syst. No. 3157) (KOENIGS, HAPPE, *B.* **36**, 2909). Liefert beim Erhitzen mit Paraldehyd auf 250° im Rohr 4-Propenyl-pyridin (A., *B.* **38**, 157); reagiert analog mit anderen Aldehyden in Gegenwart von Zinkchlorid (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 159; DÜRING, *B.* **38**, 164; FREUND, *B.* **39**, 2833; BAUMERT, *B.* **39**, 2971). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 200° α.γ-Diketo-β-[γ-pyridyl]-hydrinden(?) (Syst. No. 3225) (DÜRING, *B.* **38**, 161; EIBNER, Priv.-Mitt.); beim Erwärmen mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhält man neben einem gelben, bei 179° schmelzenden Produkt eine dunkelgrüne Verbindung $C_{14}H_5O_2NCl_4$, die oberhalb 260° schmilzt (D., *B.* **38**, 164).

$C_6H_7N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). F: 205° (LADENBURG, *A.* **247**, 12), 201° bis 203° (Zers.) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2850). Schwer löslich in Wasser (L.). — $C_6H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 128—129° (L.), 124—128° (CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 7). — $2C_6H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Triklin (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4708). F: 231° (Zers.) (L., *A.* **247**, 12), 237—239° (SKRAUP, *M.* 17, 368); zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 244—245° bezw. 258° (korr.) (W., L.), 235—237° bezw. 239—240° (G., C.). Schwer löslich (SK.). — Pikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 167° (L.), 163—164° (G., C.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: CONSTAM, WHITE, *Am.* **29**, 43.

γ-Picolin-hydroxymethylat, N-Methyl-γ-picoliniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_7H_{10}N\cdot I$. *B.* Aus γ-Picolin und Methyljodid (MURRILL, *Am. Soc.* **21**, 835; vgl. SCHULZE, *B.* **20**, 413). — $C_7H_{10}N\cdot I + 2I$. Hellbraune Platten (aus Alkohol). F: 101° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 4I$. Stahlblaue Nadeln. F: 63° (M.). — $C_7H_{10}N\cdot I + 6I$. Dunkelgrüne Nadeln. F: 81,5° (M.).

2-Chlor-4-methyl-pyridin C_6H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) im Wasserstoffstrom (ASTON, COLLIE, *Soc.* **71**, 655). — Kp: 190—195°. — $2C_6H_6NCl + PtCl_4$.

2.3.5-Trichlor-4-methyl-pyridin $C_6H_4NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-essigsäure beim Erhitzen unter 20—25 mm Druck auf ca. 160° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **83**, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 31—31,5°. Bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig. — Wird durch Kaliumpermanganat zu 2.3.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(4) oxydiert.

2.6.4¹.4¹.4¹-Pentachlor-4-methyl-pyridin, 2.6-Dichlor-4-trichlormethyl-pyridin $C_6H_2NCl_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Citrazinsäure (Syst. No. 3349) mit Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler oder im Rohr (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1080). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 58°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure in 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4) übergeführt.

3. Stammkerne C_7H_9N.

Pyridinhomologe C_7H_9N (Lutidine). Ältere Angaben, die sich auf Lutidin-Gemische beziehen, wie sie bei der Destillation von Knochenöl, bituminösem Schiefer, irischem Torf oder Steinkohle erhalten werden, s. ANDERSON, *A.* **80**, 57; **105**, 348; WILLIAMS, *J.* **1854**, 494; **1855**, 552; CHURCH, OWEN, *J.* **1860**, 359; THENIUS, *J.* **1861**, 502; WILLIAMS, *J.* **1864**, 437; RAMSAY, *J.* **1876**, 438; RICHARD, *Bl.* [2] **32**, 487; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **34**, 634; WEIDEL, HERZIG, *M.* **1**, 1; WEIDEL, PICK, *M.* **5**, 658; vgl. auch LAYCOCK, *Chem. N.* **78**, 210, 223. — Über Salze von vermutlich nicht einheitlichen Lutidinen vgl. z. B. GOEBBELS, *B.* **28**, 793; TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 449; **22**, 133.

1. ***2-Äthyl-pyridin, α-Äthyl-pyridin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-pyridiniumjodid im Rohr auf 290° bis 320°, neben 4-Äthyl-pyridin, 2.4-Diäthyl-pyridin und anderen Produkten (A. LADENBURG, *B.* **16**, 2059; **18**, 2962; *A.* **247**, 14). Bei 10-stdg. Erhitzen von Pyridin mit Äthylenjodid und absol. Alkohol auf 310—320°, neben 4-Äthyl-pyridin (L., *B.* **32**, 42). In geringer Menge beim Leiten eines Gemisches von Pyridin und Äthylalkohol über Zinkstaub bei 270—280° (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2570). Aus 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin durch Kochen

mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor und nachfolgendes Behandeln des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub unter Eiskühlung (KOENIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1345). Bei der trocknen Destillation eines Gemisches von salzsaurem Norhydrotropidin (S. 140) mit Zinkstaub (L., *B.* **20**, 1651). Bei der trocknen Destillation eines Gemisches von Ekgonin (Syst. No. 3326) mit Kalk und Zinkstaub, neben anderen Produkten (STOEHR, *B.* **22**, 1127). — *Darst.* Man erhitzt 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 135°, filtriert und läßt auf das Filtrat Zinkstaub und konz. Salzsäure bei 0° einwirken; Ausbeute ca. 75% der Theorie (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1327). — Kp_{752}: 148,7° (korr.); D^0: 0,9502; D^{17}: 0,9371 (L., *B.* **32**, 44). Dielektr.-Konst. bei 22°: 8,6 (λ = 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Ziemlich schwer löslich in Wasser (L., *A.* **247**, 15). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei 100° Picolinsäure (Syst. No. 3249) (L., *A.* **247**, 17; *B.* **32**, 44). Geht bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in 2-Äthyl-piperidin über (L., *A.* **247**, 70; *B.* **31**, 290; **32**, 45). Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160° 2-Isopropenyl-pyridin, 2-[β-Oxy-isopropyl]-pyridin und 2-[β.β'-Dioxy-tert.-butyl]-pyridin (LÖ., GR.). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 121° (L., *A.* **247**, 15, 16). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 103—106° (L., *B.* **32**, 44). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. F: 165—167° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (L., *B.* **32**, 44). — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (L., *A.* **247**, 17).

2^2-Brom-2-äthyl-pyridin, 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin $C_7H_8NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot C_5H_4N$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin mit der 5-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor im Rohr auf 125° (LÖFFLER, *B.* **37**, 164). — Stechend riechendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Geht beim Erwärmen, beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur für sich oder langsamer in konzentrierter alkoholischer oder ätherischer Lösung in 1.2-Äthylen-pyridiniumbromid (Syst. No. 3111) über. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 125° erhält man die Hydrobromide des 2-[β-Amino-äthyl]-pyridins und Bis-[β-(α-pyridyl)-äthyl]-amins. Bei der Einw. der berechneten Menge Methylamin entsteht 2-[β-Methylamino-äthyl]-pyridin. — $2C_7H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbener, amorpher Niederschlag. F: 171—172°; unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße (aus Benzol). F: 95—96°.

2^2-Jod-2-äthyl-pyridin, 2-[β-Jod-äthyl]-pyridin $C_7H_8NI = CH_2I\cdot CH_2\cdot C_5H_4N$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor im Rohr auf 120—130° (LÖFFLER, *B.* **37**, 161; vgl. KOENIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1345). — Unangenehm riechendes, gelbliches Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (L.). Greift die Augen und Nasenschleimhäute an (L.). — Geht beim Erwärmen in 1.2-Äthylen-pyridiniumjodid (Syst. No. 3111) über (L.). — $2C_7H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle. F: 149—150° (Zers.) (L.). — Pikrat $C_7H_8NI + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Benzol). F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (L.).

2. ***3-Äthyl-pyridin, β-Äthyl-pyridin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumphosphat (STOEHR, *J. pr.* [2] **43**, 155; **45**, 39). Aus dem Hydrochlorid des 3-Äthyl-piperidins durch Destillation mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Wasser (LADENBURG, *A.* **301**, 151). Bei der Destillation von Cinchonin (Syst. No. 3513) (WILLIAMS, *J.* **1855**, 549; **1864**, 437; WISCHNEGRADSKY, *Ж.* **11**, 184; *B.* **12**, 1480; *C.* **1879**, 614; OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [5] **27**, 454, 463; *C. r.* **91**, 296; **92**, 413) oder Brucin (Syst. No. 4792) (OE. D. C., *A. ch.* [5] **27**, 507; *C. r.* **96**, 438; *Bl.* [2] **42**, 100; vgl. auch BEREND, STOEHR, *J. pr.* [2] **42**, 420) mit Kaliumhydroxyd. — Wie Pyridin riechendes Öl. $Kp_{760,4}$: 165,9° (korr.) (WEIDEL, HAZURA, *M.* **3**, 780); Kp: 165° bis 165,3° (korr.) (ST., *J. pr.* [2] **45**, 35). D_4^0: 0,9585 (ST., *J. pr.* [2] **45**, 40); D^0: 0,9593 (OE. D. C., *A. ch.* [5] **27**, 463; *C. r.* **91**, 297); $D_4^{22,5}$: 0,9401 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{22,5}$: 1,4978; $n_D^{22,5}$: 1,5021; $n_\gamma^{22,5}$: 1,5222 (BRÜHL). Sehr schwer löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **45**, 36; W., H.), leicht in Alkohol und Äther (OE. D. C.; W., H.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (ST., *J. pr.* [2] **45**, 36). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung (W., H.; L.) oder mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure (WI., *B.* **12**, 1480; *Ж.* **11**, 185) Nicotinsäure (Syst. No. 3249). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Äthyl-piperidin (ST., *J. pr.* [2] **45**, 44; KOENIGS, *B.* **40**, 3204; vgl. WI., *B.* **13**, 2401) und zwei isomere 3-Äthyl-tetrahydropyridine (isoliert als Hydrobromide der entsprechenden eso-Dibrom-3-äthyl-piperidine, S. 107) (K.). — Physiologisches Verhalten der Base und des Hydrochlorids: OE. D. C., PINET, *C. r.* **96**, 202. — $C_7H_9N + HCl$. Sehr zerfließliche Blätter (OE. D. C., *A. ch.* [5] **27**, 464). — $C_7H_9N + HBr$. Zerfließliche Krystalle (OE. D. C., *A. ch.* [5] **27**, 465). — $2C_7H_9N + CuSO_4 + 4H_2O$. Blaue Prismen (WILLIAMS, *J.* **1864**, 437). — $3C_7H_9N + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol) (WILLIAMS, *Chem. N.* **44**, 308; *J.* **1881**, 431). — $C_7H_9N + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus verd.

Salzsäure). F: 172—174° (Zers.) (St., *J. pr.* [2] **45**, 38). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus verd. Salzsäure). F: 130° (St., *J. pr.* [2] **45**, 38). Ziemlich schwer löslich in Wasser (W., H., *M.* **3**, 783). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Prismen. F: 131—132° (St., *J. pr.* [2] **43**, 155), 132,5° (L., *A.* **301**, 152). — $2C_7H_9N + 2HCl + UO_2Cl_2$. Gelb (W., *Chem. N.* **44**, 308). — $2C_7H_9N + 3H_2SO_4 + UO_2(SO_4)$. Gelbe Nadeln (W., *Chem. N.* **44**, 308). — $2C_7H_9N + PdCl_2$. Schwer löslich (W., *J.* **1864**, 437). — $2C_7H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Granatrote Krystalle (W., *J.* **1864**, 437). — $2C_7H_9N + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. F: 240° (Zers.); fast unlöslich in Wasser (St., *J. pr.* [2] **45**, 37). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus konz. Salzsäure). Monoklin prismatisch (W., H., *M.* **3**, 781; L., *A.* **301**, 151; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 676). F: 196° (L.), 208—209° (Zers.) (St., *J. pr.* [2] **45**, 37). — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Salzsäure) (W., *J.* **1881**, 431; St., *J. pr.* [2] **45**, 38). F: 128—130°; schwer löslich in Wasser (St.).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-3-äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Äthyl-pyridin und Methyljodid (Stoehr, *J. pr.* [2] **45**, 41). — Chlorid. Sehr hygroskopische Krystalle. — Jodid. Sehr hygroskopische, gelbliche Nadeln. — $C_8H_{12}N \cdot I + CdI_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_8H_{12}N \cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 85—86°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

1-Carboxymethyl-3-äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot C_5H_4N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Chlorid $C_9H_{12}O_2N \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-pyridin mit Chloressigsäure auf 100° (Pictet, *C. r.* **95**, 301). Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 162,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_9H_{12}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser).

3. ***4-Äthyl-pyridin, γ-Äthyl-pyridin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Äthyl-pyridin, 2.4-Diäthyl-pyridin und anderen Produkten beim Erhitzen von N-Äthyl-pyridiniumjodid im Rohr auf 290—320° (Ladenburg, *B.* **16**, 2059; **18**, 2963; *A.* **247**, 14, 18). Neben 2-Äthyl-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Äthylenjodid und absol. Alkohol auf 310—320° (L., *B.* **32**, 42). Aus 4-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(3) durch Destillation mit Kalk (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1365). In geringer Menge bei der Destillation von Brucin mit Kaliumhydroxyd (Oechsner de Coninck, *A. ch.* [5] **27**, 507; *C. r.* **96**, 438; *Bl.* [2] **42**, 101). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 164—165°; D_4^0: 0,9557; D_4^{20}: 0,9417 (L., *B.* **32**, 45). Schwer löslich in Wasser (L., *A.* **247**, 18). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-carbonsäure-(4) (L., *B.* **32**, 46). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Salzsäure). F: 145° (L., *B.* **32**, 45), 147—148° (G., C.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (L.). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Blätter. F: 150—152° (L., *B.* **32**, 45). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Blätter oder Prismen (aus Salzsäure). F: 213°; schwer löslich in Wasser (L., *B.* **32**, 45). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 168° (G., C.).

C_2H_5 (Formel: Pyridinring mit N unten)

Ein Pyridinhomologes C_7H_9N, das Oechsner de Coninck (*Bl.* [2] **41**, 249; **43**, 176; vgl. Thenius, *C.* **1862**, 53) im Steinkohlenteer fand und als 4-Äthyl-pyridin auffaßte, war nach Lunge, Rosenberg (*B.* **20**, 136) vermutlich 2.4-Dimethyl-pyridin.

4²-Jod-4-äthyl-pyridin, 4-[β-Jod-äthyl]-pyridin $C_7H_8NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$ [1]. *B.* Aus 4-[β-Oxy-äthyl]-pyridin durch Erhitzen mit 70%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr (Löffler, Stietzel, *B.* **42**, 127). — Löslich in Äther (L., St.). — Lagert sich beim Erwärmen in eine krystalline Verbindung $(C_7H_8NI)_x$ (s. u.) um (Meisenheimer, *A.* **420** [1920], 195, 205; vgl. L., St.). — Pikrat. Nadeln (aus Benzol). F: 108—110° (L., St.), 114—115° (M.).

Verbindung $(C_7H_8NI)_x$. Zur Konstitution vgl. Meisenheimer, *A.* **420** [1920], 196, 205. — *B.* Aus 4-[β-Jod-äthyl]-pyridin beim Erwärmen (Löffler, Stietzel, *B.* **42**, 128). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 267—268° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (L., St.; M.).

4. ***2.3-Dimethyl-pyridin, α.β-Dimethyl-pyridin, α.β-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (Ahrens, *C.* **1906** I, 510) und von schottischem Ölschiefer (Garrett, Smythe, *Soc.* **81**, 449; **83**, 764). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 163—164° (G., S.); Kp: 162—163° (A.). Unlöslich in Wasser (G., S.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (G., S.). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Strohgelbe Krystalle. F: 96°; zersetzt sich bei ca. 225° (G., S.). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: ca. 120° (G., S.). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 216° (Zers.) (G., S.). — Pikrat. F: 183°; fast unlöslich in Wasser und Alkohol (A.).

(Formel: Pyridinring mit $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$, N)

[1]) Vgl. hierzu und zu einer von Löffler, Stietzel (*B.* **42**, 127) als 4-[β-Chlor-äthyl]-pyridin beschriebenen Verbindung die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Meisenheimer, *A.* **420**, 195, 202, 206.

5. ***2.4-Dimethyl-pyridin, α.γ-Dimethyl-pyridin, α.γ-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (LADENBURG, ROTH, *B.* **18**, 913, 1592; LAD., *B.* **21**, 286; *A.* **247**, 1 Anm., 35; LUNGE, ROSENBERG, *B.* **20**, 130; TROBRIDGE, *C.* **1909** I, 1761), von Braunkohle (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 524) oder schottischem Ölschiefer (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 452). Bei der Zinkstaub-Destillation von 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin (COLLIE, *Pr. chem. Soc.* No. **175**, 44) oder von salzsaurem 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (HANTZSCH, *B.* **17**, 2908). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Ätzkalk (MICHAEL, *B.* **18**, 2025). Aus 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-amid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 520). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Silberpulver im Kohlendioxyd-Strom (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1336). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) mit Kalk (HANTZSCH, *A.* **215**, 56). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 157° (LAD., ROTH; LAD., *A.* **247**, 36), 159° (IHL.), 159—159,5° (GAR., S.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (LAD., ROTH). D_4^0: 0,9493 (LAD., *A.* **247**, 36); D^{14}: 0,9380 (GAR., S.), 0,9378 (TR.). n_D^{14}: 1,5033 (TR.). Leicht löslich in kaltem, unlöslich in siedendem Wasser (H., *B.* **17**, 2908), leicht löslich in Alkohol und Äther (LAD., ROTH). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (LAD., *A.* **247**, 37; vgl. BACHÉR, *B.* **21**, 3080). Beim Kochen mit Natrium und Alkohol entsteht 2.4-Dimethyl-piperidin (LAD., *A.* **247**, 88). Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und etwas Zinkchlorid auf 215° 4-Methyl-2-styryl-pyridin (BA., *B.* **21**, 3072). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluylaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° 4-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-pyridin und 4-Methyl-2-[β-oxy-β-p-tolyl-äthyl]-pyridin (LANGER, *B.* **38**, 3706, 3708). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° erhält man α.γ-Diketo-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden (Syst. No. 3225) (LAN.). — $C_7H_9N + HCl$. Hygroskopisch. F: 195—197° (AHRENS, GORKOW, *B.* **37**, 2065). — $C_7H_9N + HBr$. F: 189—190° (AH., GOR.). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Prismen oder Blättchen. F: 77° (TR.), 75° (AH., GOR.; vgl. dagegen GAR., S.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (TR.; LAD., ROTH). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 132° (korr.) (LAD., *A.* **247**, 35). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen oder hellgelbe Tafeln. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 216° und 223° (Zers.) (GAR., S.). F: 220° (LAD., *A.* **247**, 36), 230—233° (Zers.) (IHL.). Leicht löslich in Wasser (LAD., *A.* **247**, 36). — **Pikrat.** Hellgelbe Nadeln. F: 179° (LAD., *A.* **247** 37). Schwer löslich in kaltem Wasser (H., *B.* **17**, 2909).

6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin bei der Einw. von Phosphorpentachlorid (COLLIE, *Soc.* **71**, 308). — Kp: 212—214° (C., *Soc.* **71**, 309). — Liefert beim Kochen mit Permanganat-Lösung 6-Chlor-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) und 6-Chlor-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(4) (ASTON, COLLIE, *Soc.* **71**, 653). — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$ (C., *Soc.* **71**, 309).

6. ***2.5-Dimethyl-pyridin, α.β'-Dimethyl-pyridin, α.β'-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (LUNGE, ROSENBERG, *B.* **20**, 134; AHRENS, GORKOW, *B.* **37**, 2062; *C.* **1903** I, 1034), von Braunkohle (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 524) oder von schottischem Ölschiefer (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 453). Aus 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin durch Zinkstaub-Destillation (ERRERA, *B.* **34**, 3698). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 159—160° (korr.) (A., G.; E.), 154—155° (G., S.). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther; leicht löslich in kaltem, unlöslich in heißem Wasser (E.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (L., R.; G., S.; A., G.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man 2.5-Dimethyl-piperidin (A., G.). — **Hydrochlorid.** Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (E.). — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 156—157° (G., S.). — $2C_7H_9N + 2HCl + 5HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Salzsäure (E.). — $C_7H_9N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). F: 162—164° (A., G.), 163° (G., S.; vgl. dagegen E.). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Ziegelrote Prismen (aus Wasser). F: 192—194° (A., G.); schmilzt wasserfrei bei 238° (Zers.) (G., S.). — **Pikrat** $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 151° bis 152° (G., S.), 156—157° (A., G.), 165,5° (E.). Schwer löslich in Alkohol (E.).

7. ***2.6-Dimethyl-pyridin, α.α'-Dimethyl-pyridin, α.α'-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (A. LADENBURG, ROTH, *B.* **18**, 51; ROTH, LANGE, *B.* **19**, 786; A. LA., *A.* **247**, 1 Anm., 28; LUNGE, ROSENBERG, *B.* **20**, 129), von Braunkohle (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 523) oder von schottischem Ölschiefer (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 454). Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin durch Zinkstaub-Destillation (COLLIE, *Soc.* **59**, 178). Aus 3-Brom-2.6-dimethyl-pyridin durch Behandeln mit Zink und verdünnter Salzsäure (BOCCHI,

G. **30** I, 92). Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin durch Zinkstaub-Destillation (HAITINGER, *B.* **18**, 452). Aus den Kaliumsalzen der 2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5) (EPSTEIN, *A.* **231**, 18) und der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (ENGELMANN, *A.* **231**, 54) beim Erhitzen mit Ätzkalk im Wasserstoffstrom. Aus 2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) durch Zinkstaub-Destillation (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 162). — Zur Reindarstellung aus technischem β-Picolin vgl. MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2527; KOENIGS, HAPPE, *B.* **36**, 2907. — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{765}: 142,5° (M., W.); Kp_{760}: 142,5° (G., S.). D_4^0: 0,9420 (LA., *A.* **247**, 31); D_4^{20}: 0,9322 (DUNSTAN, THOLE, HUNT, *Soc.* **91**, 1734; D., STUBBS, *Soc.* **93**, 1922). Viscosität bei 25°: 0,00878 g/cmsec (D., TH., HUNT; vgl. D., ST.). Absorptionsspektrum der freien Base und des Hydrochlorids in alkoh. Lösung im Ultraviolett: BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1123. Dielektr.-Konst. bei 22°: 7,23 (λ = 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Gegenseitige Löslichkeit von 2.6-Dimethyl-pyridin und Wasser (untere kritische Lösungstemperatur: ca. 45°, obere kritische Lösungstemperatur: ca. 163,5°): FLASCHNER, *Soc.* **95**, 672. Viscosität alkoh. Lösungen: D., TH., HUNT, *Soc.* **91**, 1734. Elektrische Leitfähigkeit des salzsauren und des schwefelsauren Salzes in wäßr. Lösung bei 25°: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 336. — Liefert beim Kochen mit 4%iger Permanganat-Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) (LA., *A.* **247**, 32). Durch Erhitzen mit Natrium im Rohr auf 180—200° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht 2.6.2'.6'-Tetramethyl-dipyridyl-(4.4') (Syst. No. 3485) (HUTH, *B.* **31**, 2280; **32**, 2209). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man $\alpha.\alpha'$-Lupetidin (S. 108) und Iso-$\alpha.\alpha'$-lupetidin (S. 109) (LA., *A.* **247**, 87; MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2528, 2530). Beim Erhitzen mit 2 Mol Formaldehyd in 35%iger wäßr. Lösung im Rohr auf 135—140° erhält man 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin und 2.6-Bis-[β-oxy-äthyl]-pyridin (KOENIGS, HAPPE, *B.* **36**, 2908; LÖFFLER, THIEL, *B.* **42**, 132). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 225° 2-Methyl-6-styryl-pyridin und 2.6-Distyryl-pyridin (SCHUSTER, *B.* **25**, 2398). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170° entsteht $\alpha.\gamma$-Diketo-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden (Syst. No. 3225) (SCHOLZE, *B.* **38**, 2806, 4022; EIBNER, *B.* **38**, 3353).

Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 230—231°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts (KOENIGS, HAPPE, *B.* **36**, 2907). — Hydrobromid. Luftbeständige Krystalle. F: 210° (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2527). — $2C_7H_9N + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Prismen. F: 92°; schwärzt sich von 100° an (EPSTEIN, *A.* **231**, 20). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_7H_9N + NH_4 \cdot HCr_2O_7$. Gelbe Prismen. Beginnt bei 140° sich zu schwärzen; F: 160° (EP., *A.* **231**, 21). — $2C_7H_9N + AgNO_3$. Nadeln (EP., *A.* **231**, 23). Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_7H_9N + HCl + AuCl_3$ (bei 80°). Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 122–123° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **34**, 2286), 124,5° (LADENBURG, *A.* **247**, 31), 128° (K., H.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (LA.). — $C_7H_9N + MgBr_2 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther und 2.6-Dimethyl-pyridin (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3266). Gelbliche Masse. Wird bei 161° zähe und schmilzt zwischen 168° und 230°. — $C_7H_9N + HCl + HgCl_2$. Schuppen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 186° (LA., *A.* **247**, 30; GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 454), 186—188° (K., H.), 188—189° (EP., *A.* **231**, 23), 191,5° (M., W.). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Körner (MOHLER, *B.* **21**, 1008). — $C_7H_9N + HCl + 3HgCl_2$. Tafeln. F: 160—161° (G., S.). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Monoklin prismatisch (ROTH, LANGE, *B.* **19**, 788; LA., *A.* **247**, 31; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 675). F: 208° (LA.; K., H.), 210° (Zers.) (G., S.), 215—216° (EP., *A.* **231**, 19). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (LA.; EP.), unlöslich in Alkohol (EP.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 161° (EP., *A.* **231**, 20), 159° bis 161° (K., H.).

Ein vermutlich nicht einheitliches 2.6-Dimethyl-pyridin entsteht neben anderen Produkten aus dem Oxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) bei der Einw. von Phosphorpentoxyd (WALLACH, *A.* **309**, 12). — Kp: 148—156°.

3-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol bei der Einw. von Chloroform in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (BOCCHI, *G.* **30** I, 90) oder in Gegenwart von siedender, wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PLANCHER, PONTI, *R. A. L.* [5] **18** II, 473). — Flüssig. Löslich in Wasser (B.). — Chloroaurat. Nadeln. F: 131° (B.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln. F: 212° (B.). — Pikrat $C_7H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 150—151° (B.), 149° (P., P.).

4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 140° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 164). Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 175° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3159). Aus 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin durch Einw. von salpetriger Säure in konz. Salzsäure (MARCKWALD, *B.* **27**, 1327). — Öl. Kp: 178°; mit

Wasserdampf flüchtig; D^{17}: 1,105 (C., Ep.). Schwer löslich in Wasser (C., Ep.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin (Collie, *Soc.* **59**, 178). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100—120° 4-Chlor-1.2.6-trimethyl-pyridiniumjodid, mit Äthyljodid 4-Jod-2.6-dimethyl-1-äthyl-pyridiniumjodid (Michaelis, Hölken, *A.* **331**, 255, 256). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung erhält man 4-Äthoxy-2.6-dimethyl-pyridin (C., Ep.; C., Eckhardt, *B.* **22**, 82). Liefert beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 195° 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin (C., Ep.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 150° erhält man N-Phenyl-N'-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1118). — Dichromat. Orangefarbene Krystalle. Schwärzt sich bei 140° (C., Ep.). — Chloroaurat. Nadeln (aus Wasser). F: 154—155° (Bocchi, *G.* **30** I, 94). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 155° (C., Ep.). — $C_7H_8NCl+HCl+SnCl_2$. Krystalle. F: 108—109° (Collie, *Soc.* **59**, 177). — $2C_7H_8NCl+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 225° (C., Ep.; M., H.), 238° (Marckwald), 238° bis 239° (B.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166—167° (B.), 150—156° (C., Ep.).

Hydroxymethylat, 4-Chlor-1.2.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_5H_2ClN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_8H_{11}ClN\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100—120° (Michaelis, Hölken, *A.* **331**, 255). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 233—234° (M., Hö.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, mäßig in kaltem Wasser (M., Hö.). — Liefert mit Anilin bei 100° 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-jodmethylat (Syst. No. 3181) (Michaelis, Millmann, *A.* **354**, 95).

3-Brom-2.6-dimethyl-pyridin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol bei der Einw. von Bromoform in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (Bocchi, *G.* **30** I, 92). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Salzsäure 2.6-Dimethyl-pyridin. — Pikrat $C_7H_8NBr+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 148°.

3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyridin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) durch Erhitzen mit 2 Mol Brom auf 180° (Pfeiffer, *B.* **20**, 1350). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. — $2C_7H_7NBr_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Nadeln.

4-Jod-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-4-jod-2.6-dimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{14}ONI$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_9H_{13}IN\cdot I$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin durch Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 120° (Michaelis, Hölken, *A.* **331**, 256). Blättchen (aus Wasser). F: 239—240°.

8. ***3.4-Dimethyl-pyridin, β.γ-Dimethyl-pyridin, β.γ-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (Ahrens, *B.* **29**, 2996) oder von Braunkohle (Ihlder, *Z. Ang.* **17**, 1670). — Kp: 163,5—164,5° (A.). Flüchtig mit Wasserdampf (A.). Schwer löslich in Wasser (A.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (A.). — C_7H_9N+HCl. Hygroskopische Nadeln (A.). — C_7H_9N+HBr. Nadeln (A.). — $C_7H_9N+HCl+2AuCl_3$ (?). Hellgelbe Nadeln. F: 160—162° (A.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_9N+HCl+2HgCl_2$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 146—148° (Ih.). — $2C_7H_9N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Krystalle. F: 205° (Zers.) (A.). Wird erst bei 230° wasserfrei. — Pikrat $C_7H_9N+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Sintert bei 163° (A.).

9. ***3.5-Dimethyl-pyridin, β.β'-Dimethyl-pyridin, β.β'-Lutidin*** C_7H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Steinkohle (Ahrens, Gorkow, *C.* **1903** I, 1034; *B.* **37**, 2064). Aus 3.5-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit gelöschtem Kalk in einem feuchten Stickstoffstrom (Dürkopf, Göttsch, *B.* **23**, 1111, 1113). In geringer Menge beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak mit Propionaldehyd auf 205—210° (D., G., *B.* **23**, 685, 1114). — Kp: 169—170° (D., G., *B.* **23**, 1113), 171° (korr.) (A., G.). D_4^0: 0,9614 (D., G., *B.* **23**, 1113). In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (D., G., *B.* **23**, 1113). Flüchtig mit Wasserdampf (A., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (A., G.; D., G., *B.* **23**, 1114). — $C_7H_9N+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 149° (D., G., *B.* **23**, 1113), 146—147° (A., G.). Schwer löslich in Wasser (D., G.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 170° (D., G., *B.* **23**, 1114), 172—173° (A., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., G.). — $2C_7H_9N+2HCl+PtCl_4$. Dunkelrote Nadeln und Blätter. F: 255—256° (Zers.) (D., G., *B.* **23**, 1113), 254—255° (A., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., G.). — Pikrat $C_7H_9N+C_6H_3O_7N_3$. F: 228—230° (A., G.).

4. Stammkerne $C_8H_{11}N$.

Pyridinhomologe $C_8H_{11}N$ (Kollidine). Ältere Angaben, die sich auf Kollidin-Gemische beziehen, wie sie bei der Destillation von Knochenöl, bituminösem Schiefer, irischem Torf oder Steinkohle erhalten werden, s. ANDERSON, *J.* **1854**, 488; *A.* **94**, 360; WILLIAMS, *J.* **1854**, 494; **1855**, 552; OWEN, CHURCH, *J.* **1860**, 359; THENIUS, *J.* **1861**, 502; RICHARD, *Bl.* [2] **32**, 488; WEIDEL, PICK, *M.* **5**, 656, 664; AHRENS, *B.* **28**, 795; **29**, 2998; vgl. a. LAYCOCK, *Chem. N.* **78**, 210, 223. — Über Basen $C_8H_{11}N$, die bei der Fäulnis von Fleisch usw. entstehen, vgl. OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **106**, 858, 1604; **126**, 651; EMMERLING, *B.* **30**, 1863; SPIRO, *B. Ph. P.* **1**, 350.

1. ***2-Propyl-pyridin, α-Propyl-pyridin, Conyrin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus natürlichem oder opt. inakt. Coniin durch Erhitzen mit Zinkchlorid oder besser durch trockne Destillation des Hydrochlorids mit Zinkstaub (HOFMANN, *B.* **17**, 825, 829; A. LADENBURG, *A.* **247**, 20). Beim Erhitzen von Coniin mit Silberacetat und Essigsäure auf 180° (TAFEL, *B.* **25**, 1622). Aus dem Chlorostannat des γ-Coniceins (S. 144) (LELLMANN, MÜLLER, *B.* **23**, 681) oder aus salzsaurem Granatanin (S. 153) (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **24** II, 354; *B.* **27**, 2853) durch Destillation mit Zinkstaub. — Kp: 166—169° (T.); Kp_{758}: 166—168° (H.). Dielektr.-Konst. bei 22°: 7,36 (λ = 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-carbonsäure-(2) (H.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 280—300° erhält man dl-Coniin (H.; vgl. A. LA., *A.* **247**, 20 Anm. 2). — Anästhesierende und toxische Wirkung auf Frösche und Kaninchen: H. — Die Salze sind sehr leicht löslich und krystallisieren schwer (H.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (A. LA., *A.* **247**, 21; LE., M.; C., S.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 676). F: 159—160° (LA.), 170° (C., S.), 172° (LE., M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.).

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Pyridinring, N-Stellung benachbart)

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-propyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Conyrin mit Methyljodid (HOFMANN, *B.* **17**, 827). — Chlorid $C_9H_{14}N \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid (H.). Krystalle. — Jodid $C_9H_{14}N \cdot I$. Öl. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge. — Chloroplatinat $2C_9H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

2^2-Brom-2-propyl-pyridin, 2-[β-Brom-propyl]-pyridin $C_8H_{10}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-propyl]-pyridin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3330). — Gelblichbraunes, stechend riechendes Öl. Schwer löslich in Wasser. — Lagert sich bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Tage in 1(β).2(α)-Propylen-pyridiniumbromid (Syst. No. 3111) um. — $C_8H_{10}NBr + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 102—103°. — Chloroplatinat. Schmutzig gelbes Pulver. F: 170°. — Pikrat $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 105°.

2^2-Jod-2-propyl-pyridin, 2-[β-Jod-propyl]-pyridin $C_8H_{10}NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-propyl]-pyridin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 125° (LÖFFLER, *B.* **37**, 174). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser. — Lagert sich beim Aufbewahren um. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_8H_{10}NI + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln. F: 152—153° (Zers.).

2. ***3-Propyl-pyridin (?), β-Propyl-pyridin (?)*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Durchleiten von Nicotin durch ein glühendes Rohr (CAHOURS, ÉTARD, *C. r.* **92**, 1082; *J.* **1881**, 928). — Kp: 170°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Nicotinsäure.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (?)

3. ***2-Isopropyl-pyridin, α-Isopropyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Propyljodid oder Isopropyljodid auf ca. 300°, neben 4-Isopropyl-pyridin (A. LADENBURG, *A.* **247**, 22; vgl. L., SCHRADER, *B.* **17**, 1121; L., *B.* **18**, 1587). Man kocht 2-[β-Oxy-isopropyl]-pyridin (Syst. No. 3111) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und behandelt das Reaktionsgemisch mit Zinkstaub unter Kühlung (KOENIGS, HAPPE, *B.* **35**, 1346). — Kp: 158—159° (A. L.), 155—156° (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., H.). D^0: 0,9342 (A. L., *A.* **247**, 22). Dielektr.-Konst. bei 2[illegible]: [illegible],68 (λ = 70 cm) (R. L., *Z. El. Ch.* **7**, 816). Schwer löslich in Wasser (A. L., **247**, 22). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Picolinsäure (A. L., *A.* **247**, 25). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Isopropyl-piperidin (A. L., *A.* **247**, 73). — Hydrochlorid. Zerfließliche Warzen (L., SCH.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 91° (A. L., *A.* **247**, 24), 91—92 (K., H.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (A. L.; K., H.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: ca. 90° (A. L., *A.* **247**, 24), 95°

$C_5H_4N \cdot CH(CH_3)_2$

(K., H.). Schwer löslich in Wasser (L.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln und Prismen. Hexagonal rhomboedrisch (A. L., *A.* **247**, 23; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 677). F: 170° (A. L.), 170° (Zers.) (K., H.). Leicht löslich in Wasser (A. L.; K., H.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116° (A. L., *A.* **247**, 24), 116—117° (K., H.).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-isopropyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid auf 100° (LADENBURG, *A.* **247**, 24; vgl. L., SCHRADER, *B.* **17**, 1122). — $C_9H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blätter. F: 128°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2²-Jod-2-isopropyl-pyridin, 2-[β-Jod-isopropyl]-pyridin $C_8H_{10}NI = CH_2I \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_4N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-isopropyl]-pyridin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130—135° (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1331). — Eigentümlich riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140—150° in 1(α).2(β)-Propylen-pyridiniumjodid (Syst. No. 3111) um. — $2C_8H_{10}NI + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln. F: 142—145° (Zers.). — Pikrat $C_8H_{10}NI + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87—89°.

4. ***4-Isopropyl-pyridin, γ-Isopropyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Isopropyl-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Propyljodid oder Isopropyljodid auf ca. 300° (LADENBURG, *A.* **247**, 25; vgl. L., SCHRADER, *B.* **17**, 1121; L., *B.* **18**, 1587). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 177—178°. D°: 0,9439. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Isonicotinsäure. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Isopropyl-piperidin (L., *A.* **247**, 79). — Chloroaurat. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 205°. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: Pyridinring mit $CH(CH_3)_2$ in 4-Stellung]

5. ***2-Methyl-4-äthyl-pyridin, α-Methyl-γ-äthyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-6-äthyl-pyridin beim Erhitzen von 2-Methyl-pyridin-jodäthylat auf ca. 300° (SCHULTZ, *B.* **20**, 2720; LADENBURG, *A.* **247**, 47; ECKERT, LORIA, *M.* **38** [1917], 226, 228). — Kp_{751}: 177—179° (korr.) (E., Lo.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Lutidinsäure (SCH.; E., Lo.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Methyl-4-äthyl-piperidin (SCH.; LA., *A.* **247**, 96). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 90° (SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Würfel. F: 203° (E., Lo.). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure. — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 141—142° (E., Lo.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit C_2H_5 in 4-Stellung und CH_3 in 2-Stellung]

6. ***2-Methyl-5-äthyl-pyridin, α-Methyl-β'-äthyl-pyridin, Aldehydkollidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthylidenchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak auf 160° (KRÄMER, *B.* **3**, 262; DÜRKOPF, *B.* **18**, 920), durch Einw. von Acetamid (HOFMANN, *B.* **17**, 1908) oder beim Erhitzen mit Äthylamin auf 180—200°, neben anderen Produkten (Ho., *B.* **17**, 1907). Beim Erhitzen von Äthylidenbromid mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak auf 125—140° (TAWILDAROW, *A.* **176**, 15). Beim Erhitzen von Glykol mit trocknem Ammoniumchlorid auf 180—190° (Ho., *B.* **17**, 1905). Neben anderen Produkten bei der Destillation von Aldolammoniak (Bd. I, S. 826) im Ammoniakstrom (WURTZ, *B.* **8**, 1196; *Bl.* [2] **31**, 433). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit Calciumchlorid-Ammoniak auf 230° (FICHTER, LABHARDT, *B.* **42**, 4714). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Phosphorpentoxyd und Acetamid auf 160° (HESEKIEL, *B.* **18**, 3095). Beim Erhitzen von Aldehydammoniak in alkoh. Lösung auf 120—130° (ADOR, BAEYER, *A.* **155**, 297). Beim Erhitzen von 1 Mol Aldehydammoniak mit 3 Mol Paraldehyd im Autoklaven auf 220° (PLATH, *B.* **21**, 3086; vgl. DÜRKOPF, *B.* **20**, 444; LADENBURG, *A.* **247**, 42), neben α-Picolin (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* **21**, 297), x.x.x-Trimethyl-pyridin(?) (S. 252) (AUERBACH, *B.* **25**, 3486) und anderen Produkten (vgl. a. TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *J. pr.* [2] **107** [1924], 139; Ж. **54** [1924], 422). Reinigung über das Quecksilberchlorid-Doppelsalz: AUERBACH, *B.* **25**, 3486; über das Pikrat: KNUDSEN, *B.* **28**, 1759; vgl. jedoch TSCH., MOSCHKIN, *J. pr.* [2] **107** [1924], 115; Ж. **54** [1924], 617.

[Formel: Pyridinring mit C_2H_5 in 5-Stellung und CH_3 in 2-Stellung]

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 173—174° (unkorr.) (AUERBACH, *B.* **25**, 3487), 174—175° (unkorr.) (KNUDSEN, *B.* **28**, 1759), 174—176° (FICHTER, LABHARDT, *B.* **42**, 4714). D°: 0,9369; D²³: 0,9184 (AU.). Dielektr.-Konst. bei 22°: 7,95 (λ = 70 cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Ist flüchtig mit Wasserdampf (ADOR, BAEYER, *A.* **155**, 298). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure (AD., B.). — Wird durch Natrium bei Wasserbadtemperatur zum Teil polymerisiert (AD., B.). Gibt bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5), bei weiterer Oxydation Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (DÜRKOPF,

B. **18**, 928, 3432; D., SCHLAUGK, *B.* **20**, 1660; **21**, 294; vgl. a. A. LADENBURG, *A.* **247**, 42). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Kopellidin (S. 121) (LA., *A.* **247**, 90) sowie Isokopellidin (S. 123) (LEVY, WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2270) und 2-Methyl-5-äthyl-piperidein (S. 148) (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3929). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° das Perjodid (s. u.) (LA., *B.* **14**, 232). Aldehydkollidin bildet mit Brom ein schweres Öl, aus dem es durch Kalilauge wieder abgeschieden wird (AD., B.). Beim Erhitzen mit Brom und konz. Salzsäure auf 100° erhält man 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin (KNUDSEN, *B.* **25**, 2986). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 413; *C.* **1902** II, 86. Aldehydkollidin gibt beim Erhitzen mit Chloral und Isoamylacetat auf 140—150° 5-Äthyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin (Syst. No. 3111) (SCHUBERT, *B.* **27**, 87). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 220° entsteht 5-Äthyl-α-stilbazol (Syst. No. 3087) (PLATH, *B.* **21**, 3087). — Die Salze sind meist löslich und krystallisieren schwer (ADOR, BAEYER, *A.* **155**, 301). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (AD., B.). — $C_8H_{11}N + HI + 2I$. Braunblaue Prismen (aus Alkohol) (LADENBURG, *B.* **14**, 232). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln, Tafeln oder Blätter. F: 87° (AUERBACH, *B.* **25**, 3488). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + 5HgCl_2$. Nadeln. F: 64° (AU., *B.* **25**, 3487). — $C_8H_{11}N + HCl + 6HgCl_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 168° (AU., *B.* **25**, 3486). Sehr leicht löslich in Salzsäure. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Triklin (AD., B.; AU., *B.* **25**, 3488; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 677). F: 180—181° (KOENIGS, *B.* **40**, 3209), 182° (AU.). 100 cm³ der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 60° 5 g Salz (RICHARD, *Bl.* [2] **32**, 489). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 164° (AU.; FICHTER, LABHARDT, *B.* **42**, 4714), 164—165° (KOE.). Sehr schwer löslich in Wasser (KNUDSEN, *B.* **28**, 1759).

Hydroxyäthylat, 2-Methyl-1.5-diäthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Aldehydkollidin mit Äthyljodid (ADOR, BAEYER, *A.* **155**, 304). — Jodid. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

1-[β-Oxy-äthyl]-2-methyl-5-äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Aldehydkollidin mit Glykolchlorhydrin und Wasser auf 100° (WURTZ, *Bl.* [2] **39**, 535). — $2C_{10}H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

5[1]-Brom-2-methyl-5-äthyl-pyridin, 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)(CH_3\cdot CHBr)C_5H_3N$. *B.* Beim Erhitzen von Aldehydkollidin mit Brom und konz. Salzsäure auf 100° (KNUDSEN, *B.* **25**, 2986). — Unbeständiges Öl. Läßt sich in äther. Lösung unzersetzt aufbewahren (KN., *B.* **25**, 2986). — Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Methyl-5-[α-oxy-äthyl]-pyridin (KN., *B.* **25**, 2987). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung 2-Methyl-5-[α-methylamino-äthyl]-pyridin (Syst. No. 3393) (KN., *B.* **28**, 1760); reagiert analog mit Anilin (KN., *B.* **28**, 1761) und mit Piperidin (KN., WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 2275). — Pikrat $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Stäbchen (aus Benzol). F: 154° (KN., *B.* **25**, 2986).

7. ***2-Methyl-6-äthyl-pyridin, α-Methyl-α'-äthyl-pyridin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-4-äthyl-pyridin beim Erhitzen von 2-Methyl-pyridin-jodäthylat auf ca. 300° (SCHULTZ, *B.* **20**, 2720; LADENBURG, *A.* **247**, 46). Beim Behandeln von 2-Methyl-6-[β-brom-äthyl]-pyridin (s. u.) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure unter starker Kühlung (LÖFFLER, THIEL, *B.* **42**, 137). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 160—161,5° (korr.) (LÖ., TH.). D^{15}: 0,9229 (LÖ., TH.). Sehr schwer löslich in Wasser (LA.; LÖ., TH.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) (SCH.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei diastereoisomere α-Methyl-α'-äthyl-piperidine (S. 124) (LÖ., TH.; vgl. SCH.; LA., *A.* **247**, 95). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 127,5—128,5° (LÖ., TH.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 188—190° (Zers.) (LÖ., TH.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 127—127,5° (LÖ., TH.).

[Formel: $C_2H_5\cdot$ (Pyridinring, N) $\cdot CH_3$]

6[2]-Brom-2-methyl-6-äthyl-pyridin, 2-Methyl-6-[β-brom-äthyl]-pyridin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)(CH_2Br\cdot CH_2)C_5H_3N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 125—130° (LÖFFLER, THIEL, *B.* **42**, 136). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Löslich in Äther. — Lagert sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in 6-Methyl-1.2-äthylen-pyridiniumbromid (Syst. No. 3111) um. Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure 2-Methyl-6-äthyl-pyridin. — $C_8H_{10}NBr + HCl + AuCl_3$. Rotgelbe Krystallbüschel (aus Wasser). F: 159—162° (Zers.).

Unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 183—184° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Benzol). F: 111°.

8. ***4-Methyl-3-äthyl-pyridin, γ-Methyl-β-äthyl-pyridin, β-Kollidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Merochinen (Syst. No. 3245) durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid und verd. Salzsäure im Rohr auf 250—260° (KOENIGS, *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 214; vgl. a. K., *B.* **35**, 1350). Neben anderen Produkten bei der Destillation von Cinchonin mit Ätzkali (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [5] **27**, 469; vgl. WILLIAMS, *J.* **1855**, 548). Bei der Destillation von Brucin mit Ätzkali (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 507, 510; *Bl.* [2] **42**, 102). — Hygroskopische Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{758}: 195—196° (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 469); Kp_{713}: 190—191° (unkorr.) (K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., *B.* **27**, 1503). D^0: 0,9656 (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 470). Schwer löslich in Wasser (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 470; K., *B.* **27**, 1503), löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther (OE. DE C.). Gibt an feuchter Luft ein flüssiges Hydrat $C_8H_{11}N + H_2O$ (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 505). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) und Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 491; K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215), in der Hitze Nicotinsäure und geringe Mengen Ameisensäure (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 500). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—140° eine bei 200—205° siedende Dihydroverbindung $C_8H_{13}N$(?) (OE. DE C., *Bl.* [2] **42**, 117). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 240—250° entsteht eine Verbindung $C_8H_{12}NI_3$ (braunes Öl) (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 471; *Bl.* [2] **42**, 116). Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol erhält man 4-Methyl-3-äthyl-piperidin (S. 124) (OE. DE C., *Bl.* [2] **42**, 122; KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3042) und 4-Methyl-3-äthyl-piperidein (S. 149) (K., B.). β-Kollidin gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-pyridin und 3-Äthyl-4-[β.β'-dioxy-isopropyl]-pyridin (K., *B.* **35**, 1351, 1355). — β-Kollidin wirkt stark giftig (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 512). — $C_8H_{11}N + HCl$. Hygroskopische Tafeln (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 471; K., *B.* **27**, 1503). — Chloroaurat. F: 140—141° (K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215). Neben dem normalen Chloroaurat $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$ (gelbe Blättchen) beobachtete OE. DE C. (*A. ch.* [5] **27**, 473) ein Salz der Zusammensetzung $2C_8H_{11}N + 2HCl + 3AuCl_3$ (gelbe Blättchen). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 106° (K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; wird an der Luft rot (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 473). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: ca. 220° (Zers.) (K., *A.* **347**, 215). Geht bei kurzem Kochen mit Wasser in das Salz $2C_8H_{11}N + HCl + PtCl_4$ (orangefarbene Blättchen), bei längerem Kochen in das Salz $2C_8H_{11}N + PtCl_4$ (gelbes Krystallpulver) über (OE. DE C., *A. ch.* [5] **27**, 472, 510). — Pikrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—150° (K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215).

Hydroxymethylat, 1.4-Dimethyl-3-äthyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von β-Kollidin mit Methyljodid in Äther (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [5] **27**, 505). Nadeln.

9. ***2.3.4-Trimethyl-pyridin, α.β.γ-Trimethyl-pyridin***[1] $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-2.3.4-trimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom auf Dunkelrotglut (GUARESCHI, *C.* **1900** I, 1161). — Kp: 185—188°. D^{15}: 0,9127. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Ist leicht veränderlich. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: gegen 100°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 211—212°. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

10. ***2.4.6-Trimethyl-pyridin, α.γ.α'-Trimethyl-pyridin, symm. Kollidin*** (ursprünglich als „β-Kollidin" bezeichnet) $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *V.* u. *B.* Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteeröl (MOHLER, *B.* **21**, 1011; AHRENS, *B.* **28**, 796). Findet sich auch im Braunkohlenteer (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 524) und im schottischen Schieferöl (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 455; **83**, 763). — Entsteht

[1] Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde 2.3.4-Trimethyl-pyridin, zum Teil in Wiederholung des obigen Verfahrens, von ECKERT, LORIA (*M.* **38**, 243), TSCHITSCHIBABIN, OPARINA (Ж. **54**, 427; *J. pr.* [2] **107**, 144) und OPARINA (*B.* **64**, 562, 569) dargestellt; jedoch zeigen die verschiedenen Präparate sowohl von dem oben beschriebenen als auch untereinander abweichende Eigenschaften. Das Präparat von ECKERT, LORIA soll nach OPARINA in Wirklichkeit 2.3.5-Trimethyl-pyridin gewesen sein, womit jedoch die Bildung von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) bei der Oxydation nicht in Einklang zu bringen ist.

in geringer Menge bei 3—4-tägigem Erhitzen von Aceton mit Ammoniumchlorid auf 265° (RIEHM, *A.* **238**, 17). In besserer Ausbeute bei 3-tägigem Erhitzen von Aceton mit Harnstoff in Gegenwart von Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd auf 110—140° (R., *A.* **238**, 20). Bei ca. 10-stdg. Erhitzen von Aceton mit Aldehydammoniak auf 200° (DÜRKOPF, *B.* **21**, 2713). Beim Erhitzen von β.β-Dimethyl-acrylsäure mit Calciumchlorid-Ammoniak auf 230° (FICHTER, LABHARDT, *B.* **42**, 4714). Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Ammoniumcarbonat auf 130—140° (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2129). Aus dem Kaliumsalz der Kollidin-dicarbonsäure-(3.5) durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd (HANTZSCH, *A.* **215**, 32; ALTAR, *A.* **237**, 183) oder aus ihrem Diäthylester durch Erhitzen mit Natronkalk (MAI, ASCHOFF, *B.* **25**, 374). — *Darst.* Man erhitzt das Kaliumsalz der Kollidin-dicarbonsäure-(3.5) mit der doppelten Gewichtsmenge gelöschtem Kalk auf helle Rotglut (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 349).

Flüssigkeit. Kp: 171—172° (HANTZSCH, *A.* **215**, 33; MOHLER, *B.* **21**, 1014); Kp_{768}: 171° (korr.) (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **83**, 764). Dampfdruck von symm. Kollidin zwischen 10° (2,7 mm) und 65° (31,0 mm): LATTEY, *Soc.* **91**, 1969. D^{15}: 0,917 (H.); D^{20}: 0,917 (G., SM., *Soc.* **81**, 455). Dielektr.-Konst. bei 22°: ca. 6,6 ($\lambda = 70$ cm) (R. LADENBURG, *Z. El. Ch.* **7**, 816). Ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (H.). Gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Kollidin zwischen 6° und ca. 190°: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 463. Untere kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: +6° (Ro.). Verteilung verschiedener Säuren zwischen symm. Kollidin und Anilin bezw. p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 99; Go., *A.* **351**, 115, 126. Dampfdruck von Kollidin-Wasser-Gemischen zwischen 10° und 65°: LATTEY, *Soc.* **91**, 1969. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, FOSTER, *C.* **1908** I, 858; P., *Soc.* **95**, 295; Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in alkoh. Lösung: P., *C.* **1908** II, 70. Leitfähigkeit in wäßr. Lösungen bei 25°: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 113. Elektrolytische Dissoziationskonstante von symm. Kollidin zwischen 10° ($1,22 \times 10^{-7}$) und 50° ($3,75 \times 10^{-7}$): LUNDÉN, *C.* **1908** I, 788. — Symm. Kollidin gibt bei der Oxydation mit 2 bezw. 4 Mol Kaliumpermanganat 4.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2) bezw. 6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (VOIGT, *A.* **228**, 33 Anm. 1; ALTAR, *A.* **237**, 183, 191), mit 6 Mol Permanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) (V., *A.* **228**, 31). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2 diastereoisomere 2.4.6-Trimethyl-piperidine (S. 126) (KOENIGS, *B.* **40**, 3206; vgl. JAECKLE, *A.* **246**, 43; DÜRKOPF, *B.* **21**, 2716). Beim Kochen mit Chloral entsteht Chloral-Kollidin (Syst. No. 3111) (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1335). Beim Erhitzen von symm. Kollidin mit 3 Mol Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 140° erhielt DUBKE (*B.* **27**, 79, 84) 4.6-Dimethyl-α-stilbazol (Syst. No. 3087) und 2.4-Dimethyl-6-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin (Syst. No. 3115); beim Erhitzen mit 1 bezw. 3 Mol Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 180° erhielten KOE., v. BENTHEIM (*B.* **38**, 3908) 4.6-Dimethyl-α-stilbazol bezw. 2.4.6-Tristyryl-pyridin (Syst. No. 3097); bei den analogen Reaktionen mit Anisaldehyd (PROSKE, *B.* **42**, 1456) und Piperonal (BRAMSCH, *B.* **42**, 1194) ließen sich auch Kondensationsprodukte aus 2 Mol Aldehyd und 1 Mol Kollidin isolieren.

$C_8H_{11}N + 2Br$. *B.* Aus symm. Kollidin und Brom in Schwefelkohlenstoff in der Kälte (PFEIFFER, *B.* **20**, 1344). Orangefarbene, sehr unbeständige Krystalle. — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen (MOHLER, *B.* **21**, 1014). Sehr leicht löslich in Wasser (DÜRKOPF, *B.* **21**, 2714). — $C_8H_{11}N + HI$. Prismen. Bräunt sich oberhalb 230°, zersetzt sich oberhalb 250° (HANTZSCH, *A.* **215**, 35). Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — Sulfat. Nadeln oder Prismen. F: 203° (Mo.), 205° (DÜR., *B.* **21**, 2715). Leicht löslich in Wasser (DÜR.). — $2C_8H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 190° (H.; Mo.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — Nitrat. Blätter. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (Mo.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit $1H_2O$, das schon beim Aufbewahren an der Luft entweicht (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **83**, 764). Schmilzt wasserhaltig bei 53° (G., SM.), wasserfrei bei 112° (G., SM.), 112—113° (H.), 114—115° (Mo.). Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser und in ca. 350 Tln. kaltem Wasser (G., SM.). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung erhält man zuweilen geringe Mengen citronengelber Nadeln (F: 178°; fast unlöslich in Wasser) (G., SM.). — $C_8H_{11}N + HCl + 2HgCl_2$. Prismen oder Tafeln; Nadeln (aus Wasser). F: 154° (G., SM., *Soc.* **81**, 455), 155° (Mo., *B.* **21**, 1011), 155—156° (DÜR.), 158—160° (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 525). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (H.; vgl. DÜR.). Orangerote Krystalle; F: 223—224° (Zers.) (G., SM., *Soc.* **81**, 455). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155—156° (Mo.; DÜR.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (RIEHM, *A.* **238**, 19).

2.4.6 - Tris - trichlormethyl - pyridin, exo - Enneachlor - kollidin $C_8H_2NCl_9 = (CCl_3)_3C_5H_2N$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf symm. Kollidin (PURVIS, FOSTER, *Pr. Cambridge Soc.* **14** [1907], 381; *C.* **1908** I, 858). — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: P., F.; P., *Soc.* **95**, 295.

3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-pyridin, 3.5-Dibrom-kollidin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst das Kaliumsalz der Kollidin-dicarbonsäure-(3.5) in 2—3 Tln. Wasser und trägt 2 Tle. Brom ein (PFEIFFER, *B.* **20**, 1345). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Kp_{736}: 262—263° (sehr geringe Zersetzung). Ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3.5-Dibrom-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6). — $C_8H_9NBr_2 + HCl$. Glänzende Krystalle (aus Salzsäure). Sublimiert bei raschem Erhitzen zum Teil und schmilzt dann bei 202—204° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Verliert von 100° an Salzsäure. — $2C_8H_9NBr_2 + H_2Cr_2O_7$. Nadeln. F: 146°. Wird am Licht dunkel. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Chloroaurat. Schwer lösliche gelbe Nadeln. — $2C_8H_9NBr_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Das wasserfreie Salz ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Dunkelgelbe Prismen. F: 159—160°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

11. ***x.x.x-Trimethyl-pyridin (?)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_3C_5H_2N$(?). *B.* In geringer Menge bei der Darstellung von Aldehydkollidin (S. 248) aus Aldehydammoniak (AUERBACH, *B.* **25**, 3486). Trennung von Aldehydkollidin auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Quecksilberchlorid-Doppelsalze (AU.). — Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat: AU. — Kp: 177°. Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Salzsäure. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 115°. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + 7HgCl_2$. Prismen. F: 116°. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und in Salzsäure. — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol.

5. Stammkerne $C_9H_{13}N$.

Pyridinhomologe $C_9H_{13}N$ (Parvoline). Ältere Literaturangaben über Basen $C_9H_{13}N$ (oder Basen-Gemische), die bei der Destillation von bituminösem Schiefer, von Steinkohlenteer sowie bei der Destillation von Cinchonin mit Ätzkali erhalten werden, s. WILLIAMS, *J.* **1854**, 495; THENIUS, *J.* **1861**, 502; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **34**, 214.

1. ***2-Butyl-pyridin, α-Butyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer nicht näher untersuchten stark ungesättigten Base bei der Reduktion von 2^3-Jod-2-butyl-pyridin mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure bei —2° (LÖFFLER, PLÖCKER, *B.* **40**, 1318). — Pyridinähnlich riechendes Öl. Kp: 189—192°. D_4^{15}: 0,9135. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Flüchtig mit Wasserdampf. Gibt ein zerfließliches Hydrochlorid. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Säulen. F: 85°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 102°. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotbraune Tafeln. F: 144—145°. — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

2^3-Brom-2-butyl-pyridin, 2-[β-Brom-butyl]-pyridin $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-α-picolyl-carbinol mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° bis 140° im Rohr (LÖ., PL., *B.* **40**, 1320). — Lagert sich beim Erwärmen auf 50° in das isomere Pyridiniumbromid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3111) um. — $2C_9H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. Färbt sich beim Erhitzen dunkel. F: 145—150° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 143—145°.

2^3-Jod-2-butyl-pyridin, 2-[β-Jod-butyl]-pyridin $C_9H_{12}NI = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$. *B.* Man erhitzt Äthyl-α-picolyl-carbinol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° im Rohr (LÖ., PL., *B.* **40**, 1312). — Eigenartig riechendes Öl. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Lagert sich beim Erwärmen oder beim Aufbewahren für sich oder in alkoh. Lösung in das isomere Pyridiniumjodid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3111) um. — Chloroplatinat. Orangegelbe Säulen (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 115° dunkel, zersetzt sich bei 136—139°.

2. ***4-tert.-Butyl-pyridin, γ-tert.-Butyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-[β.β'.β''-Trijod-tert.-butyl]-pyridin mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in der Kälte (KOENIGS, HAPPE, *B.* **36**, 2911). — Eigentümlich riechendes Öl. Kp: 196—197°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. Dissoziiert beim Erhitzen auf dem Wasserbad. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 184°. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 212—213° (Zers.).

4-[β.β'.β''-Trijod-tert.-butyl]-pyridin $C_9H_{10}NI_3 = (CH_2I)_3C \cdot C_5H_4N$. *B.* Man erhitzt ω.ω.ω-Tris-oxymethyl-γ-picolin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (K., H., *B.* **36**, 2910). — Krystalle (aus Äther). F: 136°. Löslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in der Kälte entsteht 4-tert.-Butyl-pyridin.

3. ***2.4-Diäthyl-pyridin, α.γ-Diäthyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2- und 4-Äthyl-pyridin in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von N-Äthyl-pyridiniumjodid auf 290° oder 320° im Rohr (LADENBURG, *B.* **16**, 2059; **18**, 2966; *A.* **247**, 48). In geringer Menge neben 2-Äthyl-pyridin und anderen Produkten bei der Destillation eines Gemisches von Pyridin und Äthylalkohol über Zinkstaub bei 270—280° (DENNSTEDT, *B.* **23**, 2570). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 187—188°; D^0: 0,9338 (L., *A.* **247**, 48). Schwer löslich in Wasser (L.). — Liefert bei der Einw. von siedender Kaliumpermanganat-Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (L., *B.* **18**, 2966). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 170—171°. Sehr schwer löslich in Wasser (L., *A.* **247**, 49). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 98—100°; sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (L., *A.* **247**, 49).

4. ***3.4-Diäthyl-pyridin, β.γ-Diäthyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-pyridin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und nachfolgender Reduktion des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub unter Kühlung (KOENIGS, BERNHART, *B.* **38**, 3050). — Kp_{710}: 207—209°. — Gibt beim Behandeln mit Natrium und Alkohol wahrscheinlich ein Gemenge von 3.4-Diäthyl-piperidin und (nicht näher beschriebenem) 3.4-Diäthyl-tetrahydro-pyridin. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. Schmilzt zwischen 90° und 98°. — Chloroplatinat. Orangerote Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 221° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 139°. Schwer löslich in Wasser.

5. ***3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin, β.β'-Dimethyl-α-äthyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 1111. — *B.* Man erhitzt Propionaldehyd und Acetamid mit Phosphorpentoxyd auf 160—190° (HESEKIEL, *B.* **18**, 3097). Bei der Einw. von konz. Ammoniumchlorid-Lösung auf Propionaldehyd bei höherer Temperatur (PLÖCHL, *B.* **20**, 722). Bei mehrtägigem Erhitzen des öligen Zersetzungsprodukts des Propionaldehydammoniaks oder der Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ (Bd. I, S. 631) im Rohr auf 230° (WAAGE, *M.* **4**, 718). Aus der Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (W., *M.* **4**, 715). Neben anderen Verbindungen durch Erhitzen der bei der Einw. von gasförmigem oder alkoholischem Ammoniak auf α-Methyl-β-äthyl-acrolein bei höherer Temperatur erhaltenen Produkte im Rohr auf 150° bezw. 200° (W., *M.* **4**, 725; HOPPE, *M.* **9**, 636, 641). Bildet sich neben 3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyridin (vgl. TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Ж. **54** [1924], 437; *J. pr.* [2] **107** [1924], 154) und anderen Produkten bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol Propionaldehydammoniak mit 2 Mol Propionaldehyd im Rohr auf 205—210° (D., G., *B.* **23**, 685), weniger gut beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak mit 3 Mol Paraldehyd auf 210° (D., SCHLAUGK, *B.* **21**, 833). — Schwach riechendes Öl. Kp_{764}: 198—199° (korr.) (D., G., *B.* **23**, 686). Mit Wasserdampf flüchtig (W.). Leichter als Wasser (W.; D., SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser (W.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3.5-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3- oder 5-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.3) und Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (D., SCH.; D., G., *B.* **23**, 687). Bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol erhält man 3.5-Dimethyl-2-äthyl-piperidin (D., G., *B.* **23**, 691). — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 81—82°; schwer löslich in kaltem Wasser (D., G., *B.* **23**, 686). — $C_9H_{13}N + HCl + 3HgCl_2$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 117—119° (D., G., *B.* **23**, 686). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, monoklin prismatische Krystalle (Ho.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 678). F: 188° (unkorr.) (W.; Ho.), 189° (D., G., *B.* **23**, 686). Löslich in Alkohol und heißem Wasser (W.; Ho.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 149° (unkorr.) (W.), 152° (D., SCH.). In Alkohol leichter löslich als in Wasser (W.).

6. ***2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin, α.α'-Dimethyl-γ-äthyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit 2 Tln. Kalk im Wasserstoffstrom (ENGELMANN, *A.* **231**, 44). — Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 186°; D_{14}^{14}: 0,916 (E.). Löst sich bei 0° in 73 Tln. Wasser, in heißem Wasser fast unlöslich (E.). Die wäßr. Lösung schmeckt bitter (E.). — Bei der Einw. von Kaliumpermanganat-Lösung erhält man 6-Methyl-4-äthyl-pyridin-carbonsäure-(2) und

6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (ALTAR, *A.* **237**, 189, 194). Durch Reduktion mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol entsteht 2.6-Dimethyl-4-äthyl-piperidin (JAECKLE, *A.* **246**, 45). — $2C_9H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Krystalle. Schwärzt sich bei 180° und schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung (E.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 210—211°; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (E.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 119° bis 120° (E.).

7. ***3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyridin, β.β'-Dimethyl-γ-äthyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *J. pr.* [2] **107** [1924], 154; Ж. **54** [1924], 437; vgl. a. AHRENS, *B.* **28**, 798; TSCH., Ж. **37**, 1230 Anm. 6. — *B.* Neben 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin und 3.5-Dimethyl-2-äthyl-piperidin beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd im Rohr auf 205—210° (DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 685, 692). — Schwach nicotinartig riechendes Öl. Kp: 216—217° (unkorr.); leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (D., G., *B.* **23**, 692). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (TSCH., O.; vgl. D., G., *B.* **23**, 693, 1112). — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 138—140° (D., G., *B.* **23**, 692). — $C_9H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Krystalle. F: 158—159°; schwer löslich in kaltem Wasser (D., G., *B.* **23**, 693). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen; schwer löslich in Wasser (D., G., *B.* **23**, 692).

[Formel: Pyridinring mit C_2H_5 in 4-Stellung, CH_3 in 3- und 5-Stellung]

8. ***2.3.4.5-Tetramethyl-pyridin, α.β.γ.β'-Tetramethyl-pyridin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bildet sich bei der Destillation von Steinkohle (AHRENS, *B.* **28**, 796) und anscheinend auch von Braunkohle (IHLDER, *Z. Ang.* **17**, 1670). — Kp: 232—234° (korr.); etwas löslich in Wasser (A.). — Bei der Oxydation mit 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) (A.). — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 216—218° (A.). — $C_9H_{13}N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 156° (A.), 159° (I.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (Zers.) (A.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 170—172°; leicht löslich in heißem Wasser (A.).

[Formel: Pyridinring mit CH_3 in 2-, 3-, 4- und 5-Stellung]

Die von DÜRKOPF, GÖTTSCH (*B.* **23**, 685, 1110) als 2.3.4.5-Tetramethyl-pyridin beschriebene Verbindung wurde als 3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyridin (s. o.) erkannt.

9. ***Chinolinhexahydrid, Hexahydrochinolin*** $C_9H_{13}N = C_9H_{12}NH$. *B.* Man erhitzt Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 230° bis 240° im Rohr und kocht den mit Wasserdampf in saurer Lösung flüchtigen Teil der Reaktionsprodukte mit alkoh. Kalilauge (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1143; B., WILLIAMSON, *B.* **27**, 1459, 1465). — Riecht schwach chinolinähnlich. Kp_{720}: 226° (B., L., *B.* **23**, 1156); Kp_{712}: 224,5—225° (TIETZE, *B.* **27**, 1479). Reagiert neutral (B., L.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (B., L.). — Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol Hexahydrochinolin in Chloroform und nachfolgendem Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht x-Brom-hexahydrochinolin (T.). p-Diazobenzolsulfonsäure erzeugt einen hellroten Azofarbstoff (B., L.). Physiologische Wirkung: B., L. — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln. Sublimiert bei 100° (B., L.), schmilzt bei 171° (T.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Salzsäure (B., L.). — Sulfat. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 174° (T.).

N-Benzoyl-hexahydrochinolin $C_{16}H_{17}ON = C_9H_{12}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf Hexahydrochinolin in Äther + Kalilauge (TIETZE, *B.* **27**, 1479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—121°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, etwas löslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in Soda-Lösung N-Benzoylanthranilsäure, Benzoesäure, Benzamid und Oxalsäure.

Hexahydrochinolin-N-carbonsäure-anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_9H_{12}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrochinolin und Phenylisocyanat in Benzol unter Kühlung (TIETZE, *B.* **27**, 1479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—161°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol.

Hexahydrochinolin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{16}H_{18}N_2S = C_9H_{12}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrochinolin und Phenylsenföl in Äther (TIETZE, *B.* **27**, 1479). — Krystalle. F: 127,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-hexahydrochinolin $C_{19}H_{24}N_2S = (C_9H_{12}N)_2CS$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Hexahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff auf 100° im Rohr (TIETZE, *B.* **27**, 1479). — Nadeln. F: 129°.

x-Brom-hexahydrochinolin $C_9H_{12}BrN$. *B.* Aus 1 Mol Hexahydrochinolin und 1 Mol Brom in Chloroform; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (TIETZE, *B.* **27**, 1480). — $C_9H_{12}NBr + HBr$. Krystalle. F: 184°.

6. Stammkerne $C_{10}H_{15}N$.

1. ***2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin***, *α.α'-Dimethyl-γ-propyl-pyridin* $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit 2 Tln. Kalk (JAECKLE, *A.* **246**, 37). — Nach Pyridin riechende Flüssigkeit. Kp_{718}: 193—196°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 2.6-Dimethyl-4-propyl-piperidin (J., *A.* **246**, 46). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Spieße. F: 185°.

2. Über eine *Base* $C_{10}H_{15}N$ (aus faulendem Fleisch des Tintenfischs) vgl. OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **106**, 859; **110**, 1339; **112**, 584.

7. 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin, α.α'-Dimethyl-γ-isobutyl-pyridin $C_{11}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Kalk (ENGELMANN, *A.* **231**, 65). — Nach Veilchen riechendes Öl von sehr bitterem Geschmack. Kp: 210—216° (E.). D_{15}^{15}: 0,8961 (E.). In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heißem (E.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-piperidin (JAECKLE, *A.* **246**, 47). — $2C_{11}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in siedendem Wasser (E.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 208—209° (Zers.) (E.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 114° bis 115° (E.). Leicht löslich in heißem Wasser.

8. Stammkerne $C_{12}H_{19}N$.

1. ***3.5-Diäthyl-2-propyl-pyridin***, *β.β'-Diäthyl-α-propyl-pyridin* $C_{12}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Butyraldehyd im Rohr bei 150° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **37**, 1249; *C.* **1906** I, 1439). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{745}: 242° (korr.). D_0^0: 0,9141; D_0^{20}: 0,9042. — Wird durch Kaliumpermanganat-Lösung zu Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) oxydiert. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 167°. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 123,5°.

2. *Base* $C_{12}H_{19}N$(?). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man alkoh. Ammoniak auf α-Methyl-β-äthyl-acrolein bei 100° einwirken läßt und das von Alkohol befreite Reaktionsprodukt im Rohr auf 200° erhitzt (HOPPE, *M.* **9**, 638, 641, 651). — Kp: ca. 230—235°. — $C_{12}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 93° (unkorr.). — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Krystalle. F: 135° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

9. Stammkerne $C_{13}H_{21}N$.

1. ***2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin***, *α.α'-Dimethyl-γ-n-hexyl-pyridin* $C_{13}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Kalk (JAECKLE, *A.* **246**, 41). — Schwach blau fluorescierende Flüssigkeit. Kp_{719}: 249—251°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-piperidin. — $2C_{13}H_{21}N + AgNO_3$. Nadeln. F: 65°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 163°.

2. ***5-Methyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol]-dihydrid-(4.5)***[1] ***(?)***, ***5-Methyl-4.5-dihydro-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol]***[1] ***(?)***, „2-Methyl-camphenpyrrolin" $C_{13}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von „α-2-Methyl-camphenpyrrol" (S. 302) (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3061) oder von „α-2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol" (Syst. No. 3183) (D., TREFF, *A.* **313**, 39) mit Zinkstaub und Eisessig in der Siedehitze. — Hellgelbes, stark alkalisch reagierendes Öl von schwach aromatischem Geruch. Kp: 246—248° (D., H.). — Chloroplatinat. Prismen, die sich bei 210° zersetzen (D., H.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (D., H.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

10. 3.5-Diisopropyl-2-isobutyl-pyridin, β.β'-Diisopropyl-α-isobutyl-pyridin, Valeritrin $C_{15}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 40-stdg. Erhitzen von Isovaleraldehyd mit alkoh. Ammoniak auf 150°, neben anderen Produkten (s. a. Hydrovaleritrin, S. 133) (LJUBAWIN, Ж. 5, 99, 339; *B.* 6, 565; TSCHITSCHIBABIN, Ж. 37, 1233; *C.* 1906 I, 1439). — Fast geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur, riecht beim Erhitzen scharf nach höheren Alkoholen (TSCH.). Erstarrt nicht bei —15° (TSCH.). Kp_{740}: 258—259° (korr.) (TSCH.). Mit Wasserdampf flüchtig (L.). D_0^0: 0,8981; D_0^{20}: 0,8833 (TSCH.). Hygroskopisch (TSCH.). Nur spurenweise löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (L.). — Sehr beständig (L.). Wird von verd. Chromschwefelsäure beim Erwärmen nicht angegriffen (L.). Bleibt beim Destillieren über Natrium unverändert (L.). Bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung entsteht Hexahydrovaleritrin (S. 132) (TSCH.). — **Hydrochlorid.** Krystallwasserhaltige Krystalle. F: ca. 82° (TSCH.). — $C_{15}H_{25}N + HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86—88° (L.). — $2C_{15}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Körner. F: 184° (TSCH.). Spurenweise löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — **Pikrat** $C_{15}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (L.), 133° (TSCH.). 100 Tle. einer Lösung in 95%igem Alkohol enthalten bei 17° 0,88 Tle. Pikrat (L.).

[Formel: $(CH_3)_2CH$ · Pyridinring · $CH(CH_3)_2$; · $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]

11. 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-pyridin, α.α'-Dimethyl-γ-n-tridecyl-pyridin $C_{20}H_{35}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Hydrochlorids der 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Natronkalk (KRAFFT, MAI, *B.* 22, 1758). — Schwach pyridinähnlich riechendes Öl. Kp_{13}: 215—217°. — $2C_{20}H_{35}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

[Formel: $CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$; CH_3 · Pyridinring · CH_3]

E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N$.

1. Stammkerne C_7H_7N.

1. ***2-Vinyl-pyridin, α-Vinyl-pyridin*** C_7H_7N, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Durchleiten von Pyridin und Äthylen durch glühende Röhren (LADENBURG, *B.* 20, 1643). Aus 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin durch Destillation für sich oder bei Gegenwart von Ätzkali, beim Behandeln mit konz. Salzsäure (L., *B.* 22, 2585; vgl. LÖFFLER, GROSSE, *B.* 40, 1326) oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (L., *A.* 301, 128). Beim Erhitzen einer schwach sodaalkalischen Lösung von β-Brom-β-[pyridyl-(2)]-propionsäure auf 100°, neben β-Oxy-β-[pyridyl-(2)]-propionsäure (EINHORN, *A.* 265, 229). — Flüssigkeit. Kp_{29}: 79—82° (L., *B.* 22, 2585); siedet bei gewöhnlichem Druck unter weitgehender Verharzung bei 158—159° (L., *B.* 22, 2585), 159—160° (EI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (EI.). D^0: 0,9985 (L., *B.* 22, 2585). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser (L., *B.* 22, 2585; EI.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure (L., *B.* 20, 1644). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man α-Äthyl-piperidin (S. 104) (L., *B.* 20, 1644; *A.* 301, 128). — $C_7H_7N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 144° (EI.). — $2C_7H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln oder Tafeln. F: 174° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser (L., *B.* 22, 2585; EI.).

[Formel: Pyridinring · $CH:CH_2$]

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-vinyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}ON = CH_2:CH \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. — **Chlorid** $C_8H_{10}N \cdot Cl$. *B.* Entsteht neben 1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyridiniumchlorid beim Behandeln von 2-[β-Oxy-äthyl]-pyridin mit Methyljodid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Silberchlorid (LADENBURG, *A.* 301, 126). — $2C_8H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Sehr schwer löslich.

2. ***Benzylenimid*** $C_7H_7N = C_6H_4\langle{CH_2 \atop NH}\rangle$. Vgl. hierzu die Artikel: Polymeres o-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 616), polymeres m-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 619), tetrameres(?) p-Benzylenimid (Bd. XIII, S. 620), polymerer Anhydro-[4-amino-benzylalkohol] (Bd. XIII, S. 621) und polymerer Anhydro-[3-nitro-4-amino-benzylalkohol] (Bd. XIII, S. 622).

2. Stammkerne C_8H_9N.

1. ***2-Propenyl-pyridin, α-Propenyl-pyridin*** C_8H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd auf 250—260° (LADENBURG, *A.* 247, 26). — Stark lichtbrechende Flüssig-

[Formel: Pyridinring · $CH:CH \cdot CH_3$]

keit. Kp: 189—190°. Mit Wasserdampf flüchtig. D°: 0,9595. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Picolinsäure. Beim Kochen mit Natrium und Alkohol erhält man inakt. Coniin (L., *A.* **247**, 80). — Chloroaurat. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 135—136°. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 185—186° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

2³.2³.2³-Trichlor-2-[propen-(2¹)-yl]-pyridin, 2-[γ.γ.γ-Trichlor-α-propenyl]-pyridin $C_8H_6NCl_3 = CCl_3\cdot CH:CH\cdot C_5H_4N$. *B.* Das Hydrochlorid erhält man beim Erhitzen von salzsaurem 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (EINHORN, *A.* **265**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

2. ***4-Propenyl-pyridin, γ-Propenyl-pyridin*** C_8H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin mit Paraldehyd auf 250° (AHRENS, *B.* **38**, 157). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 200° bis 202°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol 4-Propyl-piperidin. — $C_8H_9N + HCl$. Krystalle. F: 247°. — $C_8H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 174° (Zers.). — $C_8H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 206° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 169—170° (Zers.).

[Formel: Pyridinring mit CH:CH·CH₃ in 4-Stellung]

3. ***2-Isopropenyl-pyridin, α-Isopropenyl-pyridin*** C_8H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[β-Oxy-isopropyl]-pyridin und 2-[β.β'-Dioxy-tert.-butyl]-pyridin (Syst. No. 3134) beim Erhitzen von α-Äthyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160° (LÖFFLER, GROSSE, *B.* **40**, 1328). — Kp: 170—173°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. D¹⁵: 0,9706. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Isopropyl-piperidin. — $C_8H_9N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 135°. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 163—164°. — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Blätter. F: 148—149°.

[Formel: Pyridinring mit ·C(CH₃):CH₂ in 2-Stellung]

4. ***Indol-dihydrid-(2.3), 2.3-Dihydro-indol, Indolin*** C_8H_9N, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-indolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 210—230° (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 633). Bei der elektrolytischen Reduktion von Indol in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode (CARRASCO, *G.* **38** II, 307; v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44** [1911], 2159). — Flüssigkeit. Kp: 220—221° (P., R.), 229—230° (korr.) (v. BR., S.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., R.; C.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure N-Nitroso-indolin (P., R.). — Nach oraler oder subcutaner Zufuhr von Indolin läßt sich im Harn von Hunden oder Kaninchen Indigo nachweisen (BENEDICENTI, *H.* **53**, 182). — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich gegen 180° (P., R.). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 174°; schwer löslich in kaltem Alkohol (P., R.). — Saures Oxalat $C_8H_9N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (P., R.; C.).

[Formel: Benzolring (Stellungen 4, 5, 6, 7) kondensiert mit CH₂ (3 oder β), CH₂ (2 oder α), NH (1)]

N-Methyl-indolin $C_9H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(CH_3)}>CH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-indol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WENZING, *A.* **239**, 246). Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl-indol in saurer Lösung an einer Bleikathode (CARRASCO, *G.* **38** II, 306). — Flüssigkeit. Kp_{728}: 216° (korr.) (W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 210—230° Indolin (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 633). — Nach Verfütterung von N-Methyl-indolin an Hunde oder Kaninchen scheidet sich aus dem Harn bei Luftzutritt allmählich 1.1'-Dimethyl-indigo aus (BENEDICENTI, *H.* **53**, 183; *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 64). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (W.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Benzol), Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165° (C.), 165° (P., R.). — Oxalat. Prismen. F: 103—105° (W.).

N-Benzoyl-indolin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(CO\cdot C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Beim Schütteln von Indolin mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 635). — Prismen (aus Essigester). F: 118—119°.

N-Nitroso-indolin $C_8H_8ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(NO)}>CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Indolin mit Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 636). — Gelbliche Schuppen (aus Petroläther). F: 83—84°.

[1]) Bezgl. Stellungsbezeichnung vgl. auch S. 304, Anm. 3.

5. ***o*-Xylylenimin, Isoindol-dihydrid-(1.3), 1.3-Dihydro-isoindol, Isoindolin** $C_8H_9N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NH$. Die vom Namen „Isoindolin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei raschem Erhitzen von o-Xylylendiamin-hydrochlorid (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2213). Neben anderen Produkten beim Behandeln von o-Xylylendiamin mit Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) in Äther (DÜBING, *B.* **28**, 607). Beim Behandeln von 1-Chlor-phthalazin (Syst. No. 3480) mit Zink oder Zinn und Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 526; G., ESCHENBACH, *B.* **30**, 3023). — Öl. Kp_{762}: 213° (G., N.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (G., N.). Leicht löslich in Wasser (G., N.). — Erstarrt an der Luft bald unter Aufnahme von Kohlendioxyd (G., N.) und Bildung einer bei 110° schmelzenden Verbindung (D.). Gibt mit salpetriger Säure N-Nitroso-isoindolin (G., N.; G., P.). Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-isoindolin (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2810). Beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol erhält man N.N-Dimethyl-isoindoliniumjodid (FR., *B.* **33**, 2814). — $C_8H_9N + HCl$. Krystalle. F: 255—256° (G., N.). — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (G., N.).

(Schema: 4, 3, 5, 6, 7, 1; CH_2, CH_2, NH 2)

N-Methyl-isoindolin $C_9H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von N.N-Dimethyl-isoindoliniumhydroxyd (s. u.) (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2815). — Tranartig riechende, bitter schmeckende Flüssigkeit. Kp: 205—215°. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Prismen. F: 200—201°.

N.N-Dimethyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Isoindolin mit Methyljodid in Methanol; man schüttelt das Jodid mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2814). — Stark basische Flüssigkeit. — Gibt beim Destillieren N-Methyl-isoindolin. — Jodid $C_{10}H_{14}N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 244—245°. — $C_{10}H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 178°. — $2C_{10}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 225°. — Pikrat $C_{10}H_{14}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 145°.

N-Äthyl-isoindolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von 33%iger Äthylamin-Lösung auf eine alkoh. Lösung von $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1707). Beim Erhitzen von N.N-Diäthyl-isoindoliniumbromid mit konz. Ammoniak auf 200° (SCH., *B.* **31**, 1706). — Öl. Kp: 219—220°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-N-äthyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus N-Äthyl-isoindolin und Methyljodid in Methanol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1706). Tafeln. Triklin (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 85). F: 165° (SCH.).

N.N-Diäthyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und Diäthylamin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 426). — Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Ammoniak auf 200° erhält man N-Äthyl-isoindolin (SCH., *B.* **31**, 1706). Erhitzt man das Bromid in wäßr. Lösung mit Diäthylamin auf 220°, so entsteht N.N.N'.N'-Tetraäthyl-o-xylylendiamin (SCH., *B.* **31**, 427). — Salze: SCH., *B.* **31**, 426. — Chlorid. Sirup. — Bromid. Sirup. Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 124°. Fast unlöslich in Wasser. — $2C_{12}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 225°.

N-[γ-Brom-propyl]-isoindolin $C_{11}H_{14}NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ-Phenoxy-propyl]-isoindolin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2817). — Gelbes Öl. — $C_{11}H_{14}NBr + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. — Pikrat $C_{11}H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—131°.

N.N-Diisobutyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{16}H_{27}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und Diisobutylamin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 426). — Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Ammoniak auf 200° erhält man N.N'-Diisobutyl-o-xylylendiamin (Bd. XIII, S. 180) (SCH., *B.* **31**, 1705). — Bromid $C_{16}H_{26}N\cdot Br$. Tafeln. F: 273° (SCH., *B.* **31**, 426). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{26}N\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 129° (SCH., *B.* **31**, 426). — $2C_{16}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln. F: 208° (SCH., *B.* **31**, 426).

N-Phenyl-isoindolin $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Umsetzen von $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol mit Anilin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 421, 628; vgl. LESER, *B.* **17**, 1826). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170—171° (bei raschem Erhitzen) (SCHO., *B.* **31**, 629), 172° (L.). Unlöslich in verd., löslich in konz. Salzsäure (SCHO.).

N-[3-Chlor-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}NCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und m-Chlor-anilin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 629). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Eisessig.

N-[4-Chlor-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}NCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 629). — Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Eisessig oder aus Benzol + Ligroin). F: 170°. Sehr leicht löslich in Benzol.

N-[3-Brom-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog N-[3-Chlor-phenyl]-isoindolin (SCHOLTZ, *B.* **31**, 629). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 112°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Ligroin.

N-[4-Brom-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog N-[3-Chlor-phenyl]-isoindolin (SCHOLTZ, *B.* **31**, 629). — Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

N-[3-Nitro-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol mit m-Nitranilin in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 630). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 177°. Leicht löslich in Benzol und Aceton.

N-[4-Nitro-phenyl]-isoindolin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 630). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

N-m-Tolyl-isoindolin $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und m-Toluidin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Aceton.

N-p-Tolyl-isoindolin $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 422). — Blättchen. F: 195°.

N-Benzyl-isoindolin $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und Benzylamin in viel Chloroform unter Kühlung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 423). — Blättchen (aus Alkohol). F: 41°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 198°. Löslich in Chloroform.

N-[2-Nitro-benzyl]-isoindolin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isoindolin mit o-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2817). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81°. Löslich in Benzol, Alkohol und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzyl]-isoindolin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2818). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 78—80°.

N-o-Tolubenzyl-isoindolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol und o-Tolubenzylamin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1158). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation. — $C_{16}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Äther).

N-[β-m-Tolyl-äthyl]-isoindolin $C_{17}H_{19}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol mit β-m-Tolyl-äthylamin in Alkohol (SOMMER, *B.* **33**, 1080). — Öl. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_{17}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: ca. 216° (Zers.).

N-β-Naphthyl-isoindolin $C_{18}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Umsetzen von $\omega.\omega'$-Dibrom-o-xylol mit β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1158). — Blättchen (aus Eisessig). F: 232°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[γ-Methoxy-propyl]-isoindolin $C_{12}H_{17}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Isoindolin mit Methyl-[γ-chlor-propyl]-äther (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2815). — Öl. Kp: 269—273°. — $C_{12}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-isoindolin $C_{17}H_{19}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Isoindolin mit [γ-Chlor-propyl]-phenyl-äther in Alkohol (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2816). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°.

N.N-Pentamethylen-isoindoliniumhydroxyd, N.N-o-Xylylen-piperidinium-hydroxyd $C_{13}H_{19}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N(OH)<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus ω.ω'-Dibrom-o-xylol und Piperidin in Chloroform-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 424) oder bei 100° in alkoh. Lösung (PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 592); die freie Base erhält man beim Behandeln des Bromids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (SCHO., *B.* **31**, 425). — Bitter schmeckender, stark ätzender Sirup. — Das Bromid ist gegen Ätzalkalien auch beim Kochen beständig (SCHO., *B.* **31**, 425). Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Ammoniak auf 200° entsteht N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidin (S. 73) (SCHO., *B.* **31**, 1703). Beim Erhitzen des Bromids mit Piperidin und Wasser auf 200° erhält man ω.ω'-Dipiperidino-o-xylol (S. 73) (SCHO., *B.* **31**, 426). — Bromid $C_{13}H_{18}N\cdot Br$. Krystallpulver (aus Chloroform + Äther). F: 234° (SCHO., *B.* **31**, 425). Gibt ein öliges Perbromid. — Perjodid $C_{13}H_{18}N\cdot I + 5I$. Blauschwarze Prismen (aus Alkohol). F: 92°; sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton (SCHO., *B.* **31**, 425). — $C_{13}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 130° (SCHO., *B.* **31**, 425; vgl. P., SCHU.). — $2C_{13}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 230° (SCHO., *B.* **31**, 425; vgl. P., SCHU.).

N.N-[α-Propyl-pentamethylen]-isoindoliniumhydroxyd, N.N-o-Xylylen-coniiniumhydroxyd $C_{16}H_{25}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N(OH)<\substack{CH_2 \text{———————} CH_2\\CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Das Bromid erhält man beim Erwärmen von ω.ω'-Dibrom-o-xylol mit d-Coniin in alkoh. Kalilauge; man schüttelt die wäßr. Lösung des Bromids mit Silberoxyd (SCHOLTZ, *Ar.* **237**, 209). — Sirup. Ist stark basisch. — Beim Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf 200° erhält man N-[2-Aminomethyl-benzyl]-d-coniin (S. 117). — Bromid. Gelber Sirup. — $2C_{16}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver (aus Wasser). F: 193°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[4-Methoxy-phenyl]-isoindolin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ω.ω'-Dibrom-o-xylol und p-Anisidin in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **31**, 423). — Blättchen (aus Alkohol). F: 214°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-isoindolin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω.ω'-Dibrom-o-xylol mit p-Phenetidin in alkoh. Lösung auf 100° (PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 592). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204—205°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N.N-o-Xylylen-isoindoliniumhydroxyd, Di-o-xylylen-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N(OH)<\substack{CH_2\\CH_2}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von ω.ω'-Dibrom-o-xylol mit konz. Ammoniak auf 120°; man behandelt das Bromid mit feuchtem Silberoxyd (SCHOLTZ, *B.* **24**, 2402). — Zerfließliche Krystalle. Die Lösung reagiert stark alkalisch. — Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Ammoniak auf 170° erhält man N-[2-Aminomethyl-benzyl]-isoindolin (S. 261). — Bromid $C_{16}H_{16}N\cdot Br$. Prismen. — $C_{16}H_{16}N\cdot Br + 2Br$. Goldgelbe Blättchen. — Jodid $C_{16}H_{16}N\cdot I$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{16}N\cdot I + 2I$. Violette Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 197°. — $C_{16}H_{16}N\cdot Cl + 2HgCl_2$. — $2C_{16}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 249°. Fast unlöslich in Wasser.

N-Benzoyl-isoindolin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Isoindolin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2812). — Tafeln (aus Ligroin). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol.

Isoindolin-N-thiocarbonsäure-allylamid, N-Allyl-N'.N'-o-xylylen-thioharnstoff $C_{12}H_{14}N_2S = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Isoindolin und Allylsenföl in Alkohol (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2813). — Nadeln (aus Toluol). F: 138—139°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 2-o-Xylylenamino-5-methyl-4.5-dihydro-thiazol (Syst. No. 4337).

Isoindolin-N-thiocarbonsäure-anilid, N-Phenyl-N'.N'-o-xylylen-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2S = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isoindolin und Phenylsenföl in Alkohol (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2813). — Blättchen (aus Toluol). F: 226—227°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol.

N-[3-Carboxy-phenyl]-isoindolin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ω.ω'-Dibrom-o-xylol und m-Amino-benzoesäure in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 631). — Nadeln (aus Eisessig). F: 246—247°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Die Alkalisalze sowie das Bariumsalz krystallisieren meist in Nadeln und sind schwer löslich in Wasser.

N-[2-Amino-benzyl]-isoindolin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-isoindolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2818). — Gelbliche Nadeln. F: 99—100°. Löslich in Alkohol.

N-[2-Aminomethyl-benzyl]-isoindolin, N.N-o-Xylylen-o-xylylendiamin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445** [1925], 249, 259. — *B.* Beim Erhitzen von ω.ω'-Dibrom-o-xylol oder besser von N.N-o-Xylylen-isoindoliniumbromid (S. 260) mit konz. Ammoniak auf 170° (SCHOLTZ, *B.* **24**, 2404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80° (SCH.). Kp_{14}: 225—230° (v. BRAUN, NELKEN, *B.* **55** [1922], 2062). — $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$. Nadeln (SCH.). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$. Blättchen (SCH.). — $C_{16}H_{18}N_2 + HBr$ (SCH.). — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (SCH.).

N.N-Dimethyl-N'.N'-o-xylylen-o-xylylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{30}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Dijodid $C_{20}H_{28}N_2I_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid (SCHOLTZ, *B.* **24**, 2406).

N.N'-Diisobutyl-N.N'-o-xylylen-bis-isoindoliniumhydroxyd $C_{32}H_{44}O_2N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N(OH)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\left[<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_4\right][CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$. — Dibromid $C_{32}H_{42}N_2Br_2$. *B.* Aus N.N'-Diisobutyl-o-xylylendiamin und ω.ω'-Dibrom-o-xylol unter Zusatz von alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1706). Hygroskopische Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 57°.

N-Nitroso-isoindolin $C_8H_8ON_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot NO$. *B.* Man versetzt die wäßr. Lösung von salzsaurem Isoindolin mit Natriumnitrit und wenig Essigsäure (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 527; G., PINKUS, *B.* **26**, 2213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97° (G., N.), 95—97° (DÜRING, *B.* **28**, 607).

N-Amino-isoindolin, N.N-o-Xylylen-hydrazin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-Nitroso-isoindolin (s. o.) mit Zinkstaub und Essigsäure (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2812). — Öl. — $C_8H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 190—194°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 96—97°.

N-Benzalamino-isoindolin, N.N-o-Xylylen-N'-benzal-hydrazin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem N.N-o-Xylylen-hydrazin mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2813). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127—129°.

N-Salicylalamino-isoindolin, N.N-o-Xylylen-N'-salicylal-hydrazin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2813). — Blättchen. F: 165—166°.

5-Nitro-isoindolin $C_8H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Isoindolin mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2810). — Öl. — Wird durch verd. Chromschwefelsäure zu 4-Nitro-phthalsäure und [4-Nitro-phthalsäure]-imid oxydiert. — $C_8H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf oberhalb 250°. — $C_8H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 240° und 260°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_8O_2N_2 + HNO_3$. Säulen (aus Wasser). F: 158° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Fast unlöslich in verd. Salpetersäure und kaltem Wasser.

$O_2N\cdot C_6H_3<{CH_2 \atop CH_2}>NH$

2-Nitroso-5-nitro-isoindolin $C_8H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<{CH_2 \atop CH_2}>N\cdot NO$. *B.* Man behandelt das Sulfat der vorangehenden Verbindung mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2811). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 168—169°.

3. Stammkerne $C_9H_{11}N$.

1. ***2-Butenyl-pyridin* bezw. *2-Crotyl-pyridin*** $C_9H_{11}N$, Formel I bezw. II. Von den unter a bis c behandelten Verbindungen ist es ungewiß, ob sie der Formel I oder der Formel II entsprechen; fraglich ist es auch, ob Strukturisomerie oder Stereoisomerie vorliegt.

I. $C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ II. $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$

a) Aus 2-[β-Oxy-butyl]-pyridin hergestellte Verbindung von Matzdorff. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Äthyl-α-picolyl-carbinol mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° bis 170° (Matzdorff, *B.* **23**, 2711). — Nach Conyrin riechende Flüssigkeit. Kp_{75}: 147—149°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 127,5—130°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln oder Tafeln. F: 140°.

b) Aus 2-[β-Oxy-butyl]-pyridin hergestellte Verbindung von Löffler, Plöcker. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-α-picolyl-carbinol mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 160—165° (Löffler, Plöcker, *B.* **40**, 1317). — Öl. Kp: ca. 190—210°. — Chloroaurat. Braune Tafeln. F: 154—156° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Schmutzig weiße Nadeln. F: 93—94°. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Wasser). Schmilzt zwischen 140° und 150° (Zers.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

c) Aus 2-[β-Brom-butyl]-pyridin hergestellte Verbindung von Löffler, Plöcker. *B.* Beim Behandeln von 2-[β-Brom-butyl]-pyridin mit konz. Salzsäure und Zinkstaub unterhalb 0° (Löffler, Plöcker, *B.* **40**, 1321). — Kp: 197°. — Reduziert schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung. — Chloroaurat. Nadeln (aus Wasser). F: 130°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 120—130°. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162—163° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 153°.

2. ***2-[2²-Metho-propen-(2¹)-yl]-pyridin, 2-[β-Methyl-α-propenyl]-pyridin, β-Methyl-α-[α-pyridyl]-α-propylen*** $C_9H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von α-Picolin mit Aceton und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 250—260° (Stoehr, *J. pr.* [2] **42**, 425). — Blau fluorescierende Flüssigkeit. Kp: 200°. D_4^0: 0,9715. Sehr schwer löslich in kaltem, unlöslich in warmem Wasser. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt wasserfrei bei 140—141°. Verwittert im Exsiccator. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich allmählich. F: 135—137°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_9H_{11}N + HCl + 3HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 144—145°. Schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Salzsäure. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 163—164° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

$C_5H_4N \cdot CH:C(CH_3)_2$

3. ***5-Äthyl-2-vinyl-pyridin, β'-Äthyl-α-vinyl-pyridin*** $C_9H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Äthyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° und nachfolgenden Erwärmen mit Natronlauge oder beim Destillieren über Kaliumhydroxyd (Prausnitz, *B.* **25**, 2394). — Fast farbloses, unangenehm riechendes Öl. Kp_{19}: 102°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + 5HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser.

$C_2H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH_2$

4. ***Chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin, Tetrahydrochinolin*** schlechthin $C_9H_{11}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2 \\ NH \cdot CH_2\end{smallmatrix}>$. *B.* Aus 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin bei Zimmertemperatur oder schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 853). In geringer Menge beim Erhitzen von N-Benzoyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin auf 235—240° unter 12 mm Druck (v. Br., St., *B.* **37**, 4727). Aus Chinolin beim Hydrieren mit Wasserstoff und Nickel bei 160—180° (Darzens, *C. r.* **149**, 1002) oder bei nicht zu Ende geführter Hydrierung unter einem Druck von 110 Atm. in Gegenwart von Nickeloxyd bei 240° (Ipatjew, *B.* **41**, 993; *Ж.* **40**, 493). Bei der elektrolytischen Reduktion von Chinolin an einer Blei-Kathode in verd. Schwefelsäure (Ahrens, *Z. El. Ch.* **2**, 580). Bei der Reduktion von Chinolin mit Zink und Salzsäure (Wischnegradsky, *B.* **12**, 1481), mit Zinn und siedender Salzsäure (Wi., *B.* **13**, 2400; Kretschy, *M.* **2**, 83), mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (Bamberger, Lengfeld, *B.* **23**, 1142; B., Williamson, *B.* **27**, 1465 Anm. 1) oder mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (Koenigs, *B.* **14**, 100). Entsteht neben vielen anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium (Weidel, Gläser, *M.* **7**, 328). Aus Carbostyril (Syst. No. 3114) bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (Knorr, Klotz, *B.* **19**, 3302). —

Darst. In eine warme Lösung von 1 Tl. Chinolin in 30 Tln. starker Salzsäure trägt man allmählich 3—3½ Tle. Zinn ein, verjagt die überschüssige Salzsäure und destilliert nach Zusatz von konz. Alkalilauge im Dampfstrom, bis kein Tetrahydrochinolin — nachweisbar durch die auf Zusatz von verd. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eintretende Dunkelfärbung — mehr übergeht (Hoffmann, Koenigs, *B.* **16**, 728); Trennung von unverändertem Chinolin durch Überführung in das Hydrochlorid (H., K.) oder besser in das Acetylderivat (Rupe, Seiberth, Kussmaul, *Helv.* **3** [1920], 75).

Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt bei Zimmertemperatur (Koenigs, *B.* **14**, 101; Hoffmann, Koenigs, *B.* **16**, 729). Kp_{724}: 244—246° (H., Koe.); Kp_{755}: 248° (Delépine, *C. r.* **126**, 965); Kp_{760}: 251° (korr.) (Perkin, *Soc.* **69**, 1214). D_4^4: 1,0704; D_{10}^{10}: 1,0660; D_{20}^{20}: 1,0598 (P.); $D_4^{23,9}$: 1,0546 (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218); $D_4^{18,1}$: 1,0596; $D_4^{141,1}$: 0,9633 (Eykman, *R.* **14**, 189). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1226,6 kcal/Mol (D.). $n_\alpha^{23,9}$: 1,5868; $n_D^{23,9}$: 1,5933; $n_\beta^{23,9}$: 1,6109; $n_\gamma^{23,9}$: 1,6272 (Br.); $n_\alpha^{18,1}$: 1,5904; $n_\beta^{18,1}$: 1,6146; $n_\alpha^{141,1}$: 1,5329; $n_\beta^{141,1}$: 1,5545 (Ey.). Tetrahydrochinolin-Dampf zeigt bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß von Teslaströmen rotviolette Luminescenz (Kauffmann, *Ph. Ch.* **28**, 697, 705; *B.* **33**, 1731). Magnetische Rotation: P., *Soc.* **69**, 1245. Tetrahydrochinolin ist in Wasser leichter löslich als Chinolin (Koe.). Starke Base, deren Hydrochlorid durch Wasser nicht hydrolysiert wird (Veley, *Soc.* **93**, 2138).

Tetrahydrochinolin liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Indol und Chinolin (Hoffmann, Koenigs, *B.* **16**, 738). Gibt bei 12-stdg. Erhitzen mit Nickelpulver und Wasserstoff im Rohr auf 275—280° Skatol, etwas Chinolin und andere Produkte (Padoa, Scagliarini, *R. A. L.* [5] **17** I, 730; *G.* **39** I, 379). Wird durch Wasserstoffperoxyd nicht aufgespalten (Unterschied von Tetrahydroisochinolin) (Maass, Wolffenstein, *B.* **30**, 2189). Liefert beim Behandeln mit 1%iger Permanganat-Lösung Oxalsäure und Spuren von Anthranilsäure (H., K., *B.* **16**, 735). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat oder Braunstein und Schwefelsäure, mit Kaliumferricyanid und Alkali oder mit Silberoxyd erhält man neben Chinolin als Hauptprodukt ein amorphes, basisches Produkt (H., K., *B.* **16**, 735; vgl. a. Wischnegradsky, *B.* **13**, 2401); Chinolin entsteht auch bei der Oxydation mit Goldchlorid, Ferrichlorid, Platinchlorid oder Braunstein in saurer Lösung (Wi., *B.* **13**, 2401; Koenigs, *B.* **14**, 101; H., K.), beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder mit Mercuriacetat-Lösung (Tafel, *B.* **25**, 1620, 1622) und beim Erhitzen mit Nitrobenzol, 4-Chlor-1-nitro-benzol oder 2-Brom-1-nitrobenzol (Lellmann, Reusch, *B.* **22**, 1389). Tetrahydrochinolin gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor im Rohr auf 230—240° als Hauptprodukt trans-Dekahydrochinolin (S. 156) neben einem Reaktionsgemisch, welches außer Propylbenzol und Propylcyclohexan eine jodhaltige Verbindung enthält, die beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Hexahydrochinolin (S. 254) liefert; beim Erhitzen auf 300—310° und Verwenden größerer Mengen von Jodwasserstoffsäure entstehen Propylbenzol und Propylcyclohexan in etwas größerer Ausbeute (Bamberger, Williamson, *B.* **27**, 1465, 1477; vgl. a. B., Lengfeld, *B.* **23**, 1142, 1158). Tetrahydrochinolin wird durch Natrium und siedenden Amylalkohol nicht reduziert (B., *B.* **22**, 354). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform vorwiegend 6-Brom-tetrahydrochinolin, beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Chloroform vorwiegend flüssiges x.x-Dibrom-tetrahydrochinolin (H., K.; vgl. a. Kunckell, *C.* **1910** II, 94); durch Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform oder Eisessig (H., K.; Ku., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 186) oder von Bromdampf und nachfolgende Behandlung mit Alkohol (Ljubawin, *A.* **155**, 318; Ж. **18** II, 216) entsteht 3.6.8-Tribrom-chinolin. Gibt beim Erhitzen mit Jod in Alkohol im Rohr auf dem Dampfbad Chinolin (Schmidt, *Ar.* **237**, 563). Beim Behandeln mit Chlorjod in salzsaurer Lösung entsteht eine rotbraune, fast unlösliche Verbindung $C_9H_9NI_2$(?), die beim Erhitzen in eine hochschmelzende Masse übergeht (Dittmar, *B.* **18**, 1619). Tetrahydrochinolin gibt beim Erhitzen mit 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 220—300° Chinolin und Chinolin-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3379) (H., K., *B.* **16**, 736). Tetrahydrochinolin liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung N-Nitroso-tetrahydrochinolin; bei längerem Stehenlassen mit überschüssiger salpetriger Säure entstehen 1-Nitroso-6-nitro-tetrahydrochinolin und 1-Nitroso-8-nitro-tetrahydrochinolin (H., K., *B.* **16**, 730; vgl. Stoermer, *B.* **31**, 2536); diese beiden Verbindungen entstehen aus Tetrahydrochinolin auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung in Wasser, Alkohol oder Äther, beim Behandeln mit unverdünntem Stickstofftetroxyd, beim Eintropfen von Stickstofftetroxyd in die Lösung in Äther oder beim Einleiten von Stickstoffdioxyd (St.). Verhalten von Tetrahydrochinolin beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure: H., K., *B.* **16**, 736. Geschwindigkeit der Vereinigung von Tetrahydrochinolin mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: Menschutkin, Ж. **34**, 417; *C.* **1902** II, 86. Tetrahydrochinolin liefert beim Kochen mit 1-Chlor-3-brom-propan Julolidin (S. 332) (Pinkus, *B.* **25**, 2802). Liefert beim Erwärmen mit 0,5 Mol Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad N.N′-Methylen-bis-tetrahydrochinolin und geringe Mengen der Verbindung $C_{19}H_{22}N_2$ (S. 264) (Weerman, *R.* **25**, 262). Gibt beim Erwärmen

mit Formaldehyd und Ferrichlorid-Lösung auf dem Wasserbad einen grünen Farbstoff (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 243; vgl. a. SACHS, *B.* **31**, 3234). Verhalten von Tetrahydrochinolin beim Erhitzen mit Formaldehyd und Phthalimid: SA. Geschwindigkeit der Acetylierung von Tetrahydrochinolin mit Eisessig im Rohr bei 210°: CYBULSKI, Ж. **35**, 221; *C.* **1903** II, 43. Tetrahydrochinolin liefert bei 7-stdg. Kochen mit 1 Mol Malonsäurediäthylester, Abdestillieren des entstandenen Alkohols und weiterem Erhitzen γ_1-Oxy-α_1-oxo-julolin (Syst. No. 3222) (KAYSER, REISSERT, *B.* **25**, 1194). Beim Behandeln von 1 Mol Tetrahydrochinolinhydrochlorid mit 1 Mol S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure und $^2/_3$ Mol Kaliumdichromat in verd. Essigsäure unter Kühlung entsteht das Indamin $C_{17}H_{19}O_3N_3S_2$ (s. u.) (LELLMANN, BOYE, *B.* **23**, 1378). Salzsaures Tetrahydrochinolin kuppelt mit Diazobenzolsulfonsäure unter Bildung eines Farbstoffs (Unterschied von Tetrahydroisochinolin) (BAMBERGER, *A.* **257**, 27). Tetrahydrochinolin gibt mit $\alpha.\beta'$-Dichinolyl eine unbeständige, krystalline, intensiv gelbe Verbindung, die zwischen 120° und 142° schmilzt (WEIDEL, GLÄSER, *M.* **7**, 329; vgl. CARLIER, EINHORN, *B.* **23**, 2895; EI., SHERMAN, *A.* **287**, 44). — Gibt mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrote Färbung (K., *B.* **14**, 101; H., K., *B.* **16**, 730).

$C_9H_{11}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 180—181° (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, *B.* **15**, 335; HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 729; KNORR, KLOTZ, *B.* **19**, 3303; AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 580), 181° (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 1079). — Hydrobromid. F: 167° (v. BRAUN, *B.* **42**, 2223). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{11}N + HI$. Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 170° (WEDEKIND, *B.* **38**, 438). Sehr leicht löslich in Wasser (v. BR.). — $C_9H_{11}N + H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (H., K.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 783). F: 136—137° (H., K.; A.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., K.). — Über ein Salz der Borsäure von wechselnder Zusammensetzung vgl. L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, *C.* **1904** II, 1611. — $C_9H_{11}N + HCl + FeCl_3$. Orangerote Krystalle. F: 144° (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 540). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 200° (Zers.) (KN., KL.; H., KOE.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (H., K.).

Verbindung $C_{19}H_{22}N_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (WEERMAN, *R.* **25**, 263). — *B.* Entsteht in geringer Menge neben N.N'-Methylen-bis-tetrahydrochinolin beim Erwärmen von 2 Mol Tetrahydrochinolin mit 1 Mol Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (W., *R.* **25**, 262). — Nädelchen. F: 120°. Schwer löslich in Äther. — Löst sich beim Erwärmen in verd. Schwefelsäure mit roter Farbe unter Bildung von Formaldehyd.

Indamin $C_{17}H_{19}O_3N_3S_2$ („Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin"), Formel I oder II. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von je 1 Mol salzsaurem Tetrahydrochinolin und S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure in verd.

I. $(CH_3)_2N$ … S … SO_3H … N … CH_2 … CH_2 … CH_2 II. $(CH_3)_2\overset{+}{N}$ … S … $SO_2\cdot\bar{O}$ … NH … CH_2 … CH_2 … CH_2

Essigsäure mit $^2/_3$ Mol. Kaliumdichromat unter Kühlung (LELLMANN, BOYE, *B.* **23**, 1378). — Metallglänzende, grüne Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. Sehr schwer löslich in Wasser. — Geht nach einiger Zeit, auch unter Wasser, in ein braunes Pulver über; die Umwandlung wird durch Erwärmen beschleunigt. Bei Oxydation des braunen Produkts in sehr verdünnter Salzsäure wird das Indamin zurückgebildet. Das Indamin liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in der Wärme und nachfolgender Oxydation mit Ferrichlorid oder Luft die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4607).

$(CH_3)_2N$ … S … N … CH_2 … CH_2 … CH_2

N-Methyl-tetrahydrochinolin, Kairolin $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid durch Einw. von Methyljodid auf Tetrahydrochinolin, anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 732). Durch Reduktion von Chinolinjodmethylat mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2388). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chinolinjodmethylat mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DECKER, *B.* **36**, 2569; vgl. a. D., *B.* **36**, 1208, 1212). — Flüssigkeit. Kp_{758}: 247—250° (korr.) (KNORR, *B.* **32**, 734 Anm.); Kp_{744}: 245,5—247° (korr.) (D., *B.* **36**, 2569); Kp_{720}: 242—244° (unkorr.) (H., K., *B.* **16**, 732); Kp_{17}: 130—131° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 386). $D_4^{18,1}$: 1,0191 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{18,1}$: 1,5735; $n_D^{18,1}$: 1,5802; $n_\beta^{18,1}$: 1,5979; $n_\gamma^{18,1}$: 1,6121 (BR.). N-Methyl-tetrahydrochinolin-Dampf zeigt bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß von Teslaströmen bläulichrote Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **28**, 697, 705; *B.* **33**, 1731).

N-Methyl-tetrahydrochinolin gibt in saurer Lösung mit 1 Mol Natriumnitrit unter Auftreten einer intensiv gelbroten Färbung 1-Methyl-6-nitroso-tetrahydrochinolin (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 732; FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2389). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 1-Methyl-7-nitro-tetrahydrochinolin (F., K., *B.* **18**, 2390; vgl. v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46** [1914], 3170). Bei der Umsetzung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur wird 1-Methyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin erhalten (F., K.). Gibt mit Äthylenjodid jodwasserstoffsaures Kairolin und geringe Mengen eines bei 265—266° schmelzenden quaternären Jodids [hellgelbe Nadeln] (WEDEKIND, *B.* **36**, 3798). Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid entsteht eine grüne Verbindung (F., K., *B.* **18**, 2389). Beim Behandeln von N-Methyl-tetrahydrochinolin mit Jodessigsäuremethylester bezw. -äthylester erhält man neben jodwasserstoffsaurem N-Methyl-tetrahydrochinolin und N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid [Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäuremethylester-jodmethylat bezw. den entsprechenden Äthylester (WEDEKIND, *A.* **318**, 110; W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3581). N-Methyl-tetrahydrochinolin gibt beim Behandeln mit Phosgen und Aluminiumchlorid in der Kälte eine intensiv blaue Substanz (LADENBURG, *B.* **28**, 1172). Gibt mit Bromcyan bei 100° N-Cyan-tetrahydrochinolin und N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumbromid (v. BRAUN, *B.* **42**, 2227). Beim Behandeln von 1 Mol N-Methyl-tetrahydrochinolin mit 1 Mol S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure und $^2/_3$ Mol Kaliumdichromat in verd. Essigsäure unter Kühlung entsteht das Indamin $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$ (s. u.) (LELLMANN, BOYE, *B.* **23**, 1382). — Pharmakologische Wirkung: O. FISCHER, *B.* **16**, 720.

$C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle. F: ca. 100° (LADENBURG, *B.* **28**, 1172). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_{10}H_{13}N + HCl + ClI$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 86° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 596). — $C_{10}H_{13}N + HI$. Tafeln und Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 3584; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 788). F: 167° bis 168° (Zers.) (W., *B.* **36**, 3799). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote, krystalline Masse. F: 177° (Zers.) (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 732), 181—183° (L.). — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 144,5° bei raschem Erhitzen (DECKER, *B.* **36**, 2569). Löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. Löslichkeit in kaltem und siedendem Alkohol und Benzol: D. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Indamin $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$ („N-Methyl-tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin"), Formel I oder II. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von je 1 Mol

I. $(CH_3)_2N \cdot$ ... $\cdot S$, $SO_2 \cdot O$ ... $\overset{+}{N}(CH_3)$ oder II. $(CH_3)_2\overset{+}{N}=$ ... $\cdot S$, $SO_2 \cdot O$ ... $N(CH_3)$

salzsaurem N-Methyl-tetrahydrochinolin und S-[2-Amino-5-dimethylamino-phenyl]-thioschwefelsäure in verd. Essigsäure mit $^2/_3$ Mol Kaliumdichromat unter Kühlung (LELLMANN, BOYE, *B.* **23**, 1382). — Wasserhaltige Krystalle.

N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-kairoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben N-Methyl-tetrahydrochinolin bei der Einw. von Methyljodid auf Tetrahydrochinolin zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 733). Aus N-Methyl-tetrahydrochinolin und Methyljodid in Äther (WEDEKIND, *B.* **35**, 773). Das Bromid erhält man neben N-Cyan-tetrahydrochinolin beim Behandeln von N-Methyl-tetrahydrochinolin mit Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **42**, 2227). Das Jodid entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von [Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäureäthylester-jodmethylat auf 120° (W.) oder bei der Einw. von Jodessigsäuremethylester oder Jodessigsäureäthylester auf N-Methyl-tetrahydrochinolin (W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3584, 3586). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd gewonnen, zerfällt bei der Destillation in N-Methyl-tetrahydrochinolin und Methanol (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2393). — Chlorid $C_{11}H_{16}N \cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol) (H., KOE.). F: 233° (LADENBURG, *B.* **28**, 1172). — Bromid $C_{11}H_{16}N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 233° (v. BR.). — Jodid $C_{11}H_{16}N \cdot I$. Rhombisch bipyramidal (W., OE., *B.* **35**, 3586; JERSCHOFF, *C.* **1905** I, 504; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 788). F: 172—174° (Zers.) (KNORR, *B.* **32**, 734 Anm.), 176° (W.; W., OE., *B.* **35**, 3581); zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes (W.). Liefert beim Kochen mit Natronlauge N-Methyl-tetrahydrochinolin (KN.). — $2C_{11}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 216° (W., *B.* **35**, 773). — Pikrat $C_{11}H_{16}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 124° (DECKER, *B.* **36**, 2570). Leicht löslich in heißem Wasser. Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Benzol: D.

N-Äthyl-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Äthyljodid (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2400; vgl. v. BRAUN, *B.* **42**, 2226). Durch elektrolytische Reduktion von N-Acetyl-tetrahydrochinolin in schwefelsaurer Lösung an einer

Blei-Kathode (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 73). Aus N-Äthyl-chinoliniumbromid durch Reduktion mit Zink oder Zinn und Salzsäure oder, weniger gut, durch Reduktion mit Natriumamalgam (CLAUS, STEGELITZ, *B.* **17**, 1329). Aus N-Äthyl-chinoliniumjodid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (DECKER, *B.* **36**, 2572). Beim Behandeln von N-Äthyl-chinoliniumjodid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (D., *B.* **36**, 2571). — Flüssigkeit. Kp_{765}: 256—258° (BAI., T.); Kp: 255° (W.); Kp_{16}: 134—135° (v. BR., *B.* **42**, 2226). Zersetzt sich etwas beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (CL., ST.; v. BR.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (CL., ST.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren (CL., ST.). — Verhalten gegen Bromcyan: v. BR., *B.* **42**, 2226. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + CdCl_2$. Krystalle. F: 105° (CL., ST.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 65° (CL., ST.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: ca. 160° (Zers.) (CL., ST.). Löslich in heißem Wasser und verd. Salzsäure; läßt sich nicht aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisieren. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Krystalle. F: 117—118° (D.), 122° (v. BR., *B.* **42**, 2226). Schwer löslich in Alkohol (v. BR.).

N-Methyl-N-äthyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Äthyl-kairoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-tetrahydrochinolin und Methyljodid in Äther (CLAUS, STEGELITZ, *B.* **17**, 1330). — Die (nicht analysierte) freie Base krystallisiert, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (CL., ST.). — Gibt bei der Destillation N-Methyl-tetrahydrochinolin und N-Äthyl-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, *B.* **42**, 2538). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Monoklin prismatisch (JERSCHOFF, *C.* **1905** I, 504; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 789). F: 179° (unkorr.) (CL., ST.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Prismen. F: 192—193° (Zers.) (JONES, *Soc.* **83**, 1417); beginnt bei 215° zu schmelzen (CL., ST.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (J.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Aceton + Toluol). F: 70° (BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1825). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{12}H_{18}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Blättchen (aus Aceton). F: 161—161,5° (Jo.). $[\alpha]_D$: +55,6° (Wasser; c = 1,5).

N.N-Diäthyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_9H_{10}N(C_2H_5)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus N-Äthyl-tetrahydrochinolin und Äthyljodid (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2400).

N-Propyl-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{17}N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Propyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **42**, 2222). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}: 146°. — Färbt sich allmählich rötlichbraun. Gibt beim Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad N-Cyan-tetrahydrochinolin, 1³-Brom-2-[propyl-cyan-amino]-1-propyl-benzol und Propylbromid. — Hydrochlorid. F: 162°. Sehr leicht löslich. — Hydrobromid. F: 177°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{17}N + HI$. Nadeln. F: 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 73°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Methyl-N-propyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Propyl-kairoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Kairolin mit Propyljodid im Rohr auf 100° (BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1825) oder beim Erwärmen von N-Propyl-tetrahydrochinolin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **42**, 2537). — Die aus dem Jodid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd gewonnene Base gibt bei der trocknen Destillation 75% N-Propyl-tetrahydrochinolin und 25% N-Methyl-tetrahydrochinolin (v. BR.). — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 132—133° (B., J.), 135° (v. BR.). Leicht löslich in Alkohol (B., J.; v. BR.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Prismen. F: 216° (Zers.) (B., J.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 178—179° (B., J.). Ziemlich schwer löslich in heißem Aceton oder Essigester.

N-Allyl-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{15}N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Allyljodid in Alkohol (PINKUS, *B.* **25**, 2803; WEDEKIND, *B.* **35**, 183) bezw. Allylbromid (W.). Durch Reduktion von Allylchinoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure (W.). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{765}: 264—266° (W., *B.* **35**, 183). — Liefert beim Behandeln mit Äthyljodid jodwasserstoffsaures Tetrahydrochinolin (W., *B.* **38**, 438; vgl. auch W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3909). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 130—131° (P.). — $C_{12}H_{15}N + HBr$. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165° (W., *B.* **35**, 183). — $C_{12}H_{15}N + HI$. Krystalle. F: 140—141° (W., *B.* **38**, 437), 141° (P.).

N-Methyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Allyl-kairoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Optisch-inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen von N-Methyl-tetrahydrochinolin und Allyljodid in Äther + Aceton (E. WEDEKIND, *B.* **32**, 528; **35**, 183; BUCKNEY, *C.* **1907** II, 820; E. W., O. WEDEKIND, *B.* **40**, 4452). Aus N-Allyl-tetrahydrochinolin und Methyljodid (E. W.). — Läßt sich durch fraktioniertes Krystallisieren

des α-brom-[d-campher]-π-sulfonsauren Salzes in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (B.; E. W., O. W.). — Jodid $C_{13}H_{18}N\cdot I$. Gelbliche Prismen und Tafeln (aus Wasser). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **35**, 400; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 789). F: 143° (E. W.), 130° (B.). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Chloroform (E. W., *B.* **35**, 183). Ist in methylalkoholischer Lösung ziemlich beständig (E. W., PASCHKE, *B.* **43**, 1312). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{13}H_{18}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle. Zersetzt sich bei 155° (E. W., O. W.). Sehr leicht löslich in Wasser (E. W., O. W.), leicht in Aceton und Essigester, schwer in Toluol (B.; B., JONES, *Soc.* **91**, 1822).

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Wird neben der linksdrehenden Form beim fraktionierten Krystallisieren des α-brom-[d-campher]-π-sulfonsauren Salzes des inakt. N-Methyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyds aus einem Gemisch aus Essigester und Toluol erhalten; hierbei scheidet sich das Salz der linksdrehenden Base in Prismen, das Salz der rechtsdrehenden Base in langen Nadeln ab; man trennt die Salze durch Auslesen (BUCKNEY, *C.* **1907** II, 820; B., JONES, *Soc.* **91**, 1822; E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **40**, 4453). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton oder aus Essigester + Toluol). Zersetzt sich bei 141°; $[\alpha]_D$: +76,5° (Wasser; p = 1,2) (E. W., O. W.). Leichter löslich als das entsprechende Salz der linksdrehenden Base (B., J.; E. W., O. W.).

c) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Jodid. $[\alpha]_D$: —20,6° (Methanol; c = 0,8) (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **40**, 4454). Die Lösung in Methanol ist nach 1—1½ Stdn. opt.-inakt.; Licht beschleunigt die Racemisierung (E. W., O. W.; vgl. a. BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1823). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Prismen (aus Essigester). F: 164° (B., *C.* **1907** II, 820; B., J.), 160° (E. W., O. W.). $[\alpha]_D$: +39,2° (Wasser; p = 0,9) (B.; B., J.), +39,1° (Wasser; p = 0,7) (E. W., O. W.). Schwerer löslich als das entsprechende Salz der rechtsdrehenden Base (B., J.; E. W., O. W.).

N-Äthyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_9H_{10}N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-tetrahydrochinolin und Allyljodid unter Kühlung (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 3909). — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. Gelbliche Blättchen (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich bei 119—120°. — $2C_{14}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 158—159°.

N-Benzyl-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{17}N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Tetrahydrochinolin mit Benzylchlorid auf 100° (WEDEKIND, *B.* **35**, 185). — Nadeln (aus Alkohol). F: 36—37°. Kp_{38}: 218—222°.

N-[2-Nitro-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzylchlorid mit Tetrahydrochinolin in Alkohol (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 51). — Braunrote Tafeln. F: 111°. — $2C_{16}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblich, amorph.

N-[3-Nitro-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Tetrahydrochinolin mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 51). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 99°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther und verd. Säuren.

N-[4-Nitro-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 50). — Hellrote Säulen (aus Alkohol oder Äther). F: 102°. — $2C_{16}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot. Schwer löslich.

N-Methyl-N-benzyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-Benzyl-kairoliniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das (nicht rein erhaltene) Bromid entsteht bei 2-tägiger Einw. von Benzylbromid auf Kairolin (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **40**, 4455). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Essigester + Toluol). F: 166—167° (BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1824). Leicht löslich in Aceton und Essigester. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Essigester + Toluol). F: 176° (B., J.); zersetzt sich bei 180° (E. W., O. W.).

N-Äthyl-N-benzyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = C_9H_{10}N(C_2H_5)\cdot(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-tetrahydrochinolin und Benzyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1417). — Jodid $C_{18}H_{22}N\cdot I$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 105—106°. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{18}H_{22}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. Prismen (aus Aceton + Methylal). F: 164—165°. Sehr schwer löslich in Essigester, sehr leicht in Methylal. $[\alpha]_D$: +10,4° (Wasser; c = 4,2).

N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und Tetrahydrochinolin in Benzol (AUWERS, *A.* **332**, 224). — Nadeln (aus Ligroin). F: 113—114°.

HO Br
$C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot$ [Benzolring]
Br

N-[3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{18}H_{17}O_2NBr_2 = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1[1]-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol und Tetrahydrochinolin in siedendem Xylol (AUWERS, *A.* **332**, 223). Aus N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-tetrahydrochinolin und Acetylchlorid in Pyridin (AU., *A.* **332**, 224). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien.

Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-methan, N.N'-Methylen-bis-tetrahydrochinolin $C_{19}H_{22}N_2 = (C_9H_{10}N)_2CH_2$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen der Verbindung $C_{19}H_{22}N_2$ (S. 264) beim Erwärmen von 2 Mol Tetrahydrochinolin mit 1 Mol Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (WEERMAN, *R.* **25**, 262). — Tafeln (aus Äther oder Petroläther). F: 61° bis 62°. — Lagert sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure in Bis-[tetrahydrochinolyl-(6)]-methan (Syst. No. 3487) um. — $C_{19}H_{22}N_2 + 2HCl$. Farbloser, unbeständiger Niederschlag. Färbt sich bald rosa (W., *R.* **25**, 265).

N-Phenacyl-tetrahydrochinolin $C_{17}H_{17}ON = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacylbromid und Tetrahydrochinolin (KUNCKELL, *B.* **30**, 576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

N-[3-Nitro-phenacyl]-tetrahydrochinolin $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon und Tetrahydrochinolin in Alkohol (KUNCKELL, *B.* **30**, 576). — Goldgelbe Blätter. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-tetrahydrochinolin $C_{17}H_{17}O_3N = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon und Tetrahydrochinolin auf dem Wasserbad (NENCKI, *B.* **27**, 1973). — Gelbe Blättchen. F: 170°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit der 6-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Sulfonsäure $C_{17}H_{17}O_6NS$ [krystallinisch; gibt mit Ferrichlorid oder Salpetersäure eine tiefrote Färbung].

N-[2.3.4-Trioxy-phenacyl]-tetrahydrochinolin $C_{17}H_{17}O_4N = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Tetrahydrochinolin und ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon auf dem Wasserbad (NENCKI, *B.* **27**, 1972). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und Chloroform, fast unlöslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Sulfonsäure $C_{17}H_{17}O_7NS$ [Blättchen; F: 188°; schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser]. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht ω-Phenylhydrazino-2.3.4-trioxy-acetophenon-phenylhydrazon.

N-Acetyl-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}ON = C_9H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von Tetrahydrochinolin (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2400). — Flüssig. Kp: 295° (W.). — Liefert bei der Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung Essigsäure und Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 734). Beim Behandeln mit Brom in Eisessig erhält man je nach den Bedingungen die bromwasserstoffsauren Salze des N-Acetyl-6-brom-tetrahydrochinolins oder 6-Brom-tetrahydrochinolins neben bromwasserstoffsaurem 3.6.8-Tribrom-chinolin (KUNCKELL, THEOPOLD, *B.* **38**, 848; KU., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 185; *C.* **1910** II, 93). N-Acetyl-tetrahydrochinolin gibt mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Acetyl-6-chloracetyl-tetrahydrochinolin; reagiert entsprechend mit Bromacetylbromid (KU., VOLLHASE, *B.* **42**, 3197; *C.* **1910** II, 661). — $C_{11}H_{13}ON + HCl$. Krystalle. Leicht zersetzlich (KU., TH., *C.* **1910** II, 93). — $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 146—147° (KU., TH., *C.* **1910** II, 93).

N-Benzoyl-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}ON = C_9H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von Tetrahydrochinolin (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2400). Beim Erwärmen von N-Benzoyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4726). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 734; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 798). F: 75° (H., K.), 76° (v. BR., ST.), 78° (MERCK, D. R. P. 164365; *Frdl.* **8**, 1055). Siedet ohne Zersetzung (H., K.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser N-Benzoyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin (v. BR., *B.* **37**, 2921; M.). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd entstehen 2 isomere x-Benzyl-chinoline(?) (RÜGHEIMER, KRONTHAL, *B.* **28**, 1321; R., *B.* **33**, 1719 Anm. 2).

N-[α-Naphthoyl]-tetrahydrochinolin $C_{20}H_{17}ON = C_9H_{10}N \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Schütteln von Tetrahydrochinolin mit α-Naphthoesäurechlorid und Alkali (v. BRAUN, *B.* **38**, 180; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563; *Frdl.* **8**, 1056). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther (v. BR.; M.). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 160° und Versetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser N-α-Naphthoyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin (v. BR.; M.).

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (Schotten, Schlömann, *B.* **24**, 3698). — Nadeln. F: ca. 35° (Scho., Schl.), 33° (korr.) (van Dorp, *R.* **23**, 320). Kp_{13}: 172° (v. D.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien (Scho., Schl.). — Liefert beim Oxydieren mit Permanganat-Lösung bei Siedehitze eine in Soda unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 175° [rote Nadeln], in der Kälte geringe Mengen einer in Soda löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 155—156° (Scho., Schl.). Gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-methylester (Scho., Schl.; v. D.); durch Einw. von mäßig konz. Salpetersäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 108° (vermutlich 6-Nitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-methylester), die beim Verseifen mit Natriumäthylat-Lösung 6-Nitro-tetrahydrochinolin liefert (v. D.).

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Chlorameisensäureäthylester in Äther + Wasser (van Dorp, *R.* **23**, 305). — F: 27°. Kp_{12}: 168,5°; Kp_{25}: 181°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig 6-Nitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester, mit absol. Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-phenylester $C_{16}H_{15}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 30 g Tetrahydrochinolin mit 10 g Diphenylcarbonat (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **127**, 868). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51—52°. Kp: ca. 300° (geringe Zersetzung). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-[2-chlor-phenylester] $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 61° (C., M., *C. r.* **127**, 869). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-α-naphthylester $C_{20}H_{17}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* analog Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-phenylester (s. o.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (C., M., *C. r.* **127**, 869). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-β-naphthylester $C_{20}H_{17}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* analog Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-phenylester (s. o.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (C., M., *C. r.* **127**, 870). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Nitrobenzol; in Alkohol schwerer löslich als die α-Verbindung.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{17}H_{17}O_3N = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* analog Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-phenylester (s. o.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (C., M., *C. r.* **127**, 869). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Nitrobenzol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-amid $C_{10}H_{12}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Tetrahydrochinolin und Kaliumcyanat in Wasser (Hoffmann, Koenigs, *B.* **16**, 733). — Nadeln (aus Wasser). F: 146,5° (H., K.), 150,5° (Thomas, *R.* **10**, 148). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (H., K.). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-amid und wenig 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin (Th.).

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-nitril, N-Cyan-tetrahydrochinolin $C_{10}H_{10}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf N-Propyltetrahydrochinolin (v. Braun, *B.* **42**, 2223) oder auf N-Methyl-tetrahydrochinolin (v. Br., *B.* **42**, 2227). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{17}: 185—188°. — Liefert beim Kochen mit Säuren Tetrahydrochinolin. Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin auf 150° Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-p-tolylamidin.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-p-tolylamidin $C_{17}H_{19}N_3 = C_9H_{10}N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_9H_{10}N\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Cyan-tetrahydrochinolin mit salzsaurem p-Toluidin auf 150° (v. Braun, *B.* **42**, 2224). — Nadeln (aus Äther). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat. F: 206°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetrahydrochinolin-N-thiocarbonsäure-[d-sek.-butyl]-amid $C_{14}H_{20}N_2S = C_9H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Tetrahydrochinolin in kaltem Alkohol (Urban, *Ar.* **242**, 58, 62, 76). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 40°. $[\alpha]_D^{20}$: +51,6° (Alkohol; c = 3,1), +36,1° (Chloroform; c = 3,1).

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Tetrahydrochinolin mit 0,5 Mol Chloressigsäuremethylester auf 100° (Wedekind, *A.* **318**, 113). — Öl. Kp_{13}: 170—190°.

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Öl. Kp: 285° (W., OECHSLEN, *B.* **35**, 1079); Kp_{17}: 180—190° (W., *A.* **318**, 111). — $C_{13}H_{17}O_2N + HCl$. Blättchen. F: 95—97° (HCl-Entwicklung) (W., OE., *B.* **35**, 1078). Durch Einw. von Eiswasser wird Chlorwasserstoff abgespalten (W., OE.). Beim Lösen in Alkohol oder Chloroform und Fällen mit Äther erhält man salzsaures Tetrahydrochinolin (W., OE.).

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäure-amid, [Tetrahydrochinolyl-(1)]-acetamid $C_{11}H_{14}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von [Tetrahydrochinolyl-(1)]-acetonitril mit alkoh. Natronlauge (WEERMAN, *R.* **25**, 267). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 153° bis 154°.

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-acetonitril, N-Cyanmethyl-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{12}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man erwärmt Natriumdisulfit-Lösung mit Formaldehyd und Tetrahydrochinolin auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsgemisch mit Kaliumcyanid-Lösung und erwärmt weiter (WEERMAN, *R.* **25**, 266). Man setzt Tetrahydrochinolin mit Formaldehyd um und läßt auf das Reaktionsprodukt konz. Blausäure einwirken (W., *R.* **25**, 267). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{27}: 193—195°.

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäuremethylester-hydroxymethylat, N-Methyl-N-[carbomethoxy-methyl]-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-[Carbomethoxy-methyl]-kairoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus Kairolin und Jodessigsäuremethylester, neben anderen Produkten (WEDEKIND, *A.* **318**, 112; *B.* **35**, 180; W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3585). Aus [Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäure-methylester und Methyljodid (W., *A.* **318**, 114). — Jodid $C_{13}H_{18}O_2N\cdot I$. Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (FOCK, *Z. Kr.* **35**, 402; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 790). Zersetzt sich zwischen 150° und 155° (W., *A.* **318**, 113; W., OE.). — Chloroplatinat. Dunkelgelbes, krystallinisches Pulver. F: 182—183° (Zers.) (JONES, *Soc.* **83**, 1417). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{13}H_{18}O_2N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. Prismen (aus Essigester + Aceton). F: 146,5° bis 147° (J.). $[\alpha]_D$: +11,0° (Wasser; c = 3,5). Ziemlich schwer löslich in Essigester, etwas leichter in Aceton. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{13}H_{18}O_2N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln (aus Aceton). F: 134—136° (J.). $[\alpha]_D$: +49,6° (Wasser; c = 2,4).

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäureäthylester-hydroxymethylat, N-Methyl-N-[carbäthoxy-methyl]-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N-[Carbäthoxy-methyl]-kairoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von Kairolin mit Jodessigsäureäthylester (E. WEDEKIND, *A.* **318**, 110; *B.* **32**, 527; **35**, 180; E. W., OECHSLEN, *B.* **35**, 3583). Das Jodid entsteht aus [Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäure-äthylester und Methyljodid (E. W., *A.* **318**, 111; *B.* **32**, 527; **35**, 180). — Jodid $C_{14}H_{20}O_2N\cdot I$. Gelbliche Prismen (aus Aceton). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **35**, 400; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 790). Zersetzt sich bei 118—119°; löslich in warmem Wasser und Alkohol (E. W., *A.* **318**, 110, 111). Beim Erhitzen auf 120° entstehen N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid und Jodessigester (E. W., *B.* **35**, 768, 773). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{20}O_2N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. Hygroskopische Nädelchen (aus Essigester). Zersetzt sich gegen 95° (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **40**, 4456).

[Tetrahydrochinolyl-(1)]-essigsäureäthylester-hydroxyäthylat, N-[Carbäthoxy-methyl]-N-äthyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{23}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{15}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Durch längere Einw. von Jodessigester auf N-Äthyl-tetrahydrochinolin (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 1077). Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 128—130°.

α.β-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-äthan, N.N'-Äthylen-bis-tetrahydrochinolin $C_{20}H_{24}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4 Mol Tetrahydrochinolin mit 1 Mol Äthylenbromid auf 100° (WEDEKIND, *B.* **36**, 3799). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in heißem Alkohol.

N.N'-Dimethyl-N.N'-äthylen-bis-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, N.N'-Äthylen-bis-kairoliniumhydroxyd $C_{22}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_9H_{10})(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht durch 5-stdg. Erwärmen von N.N'-Äthylen-bis-tetrahydrochinolin mit 3—4 Mol Methyljodid auf 80—90° im Rohr (WEDEKIND, *B.* **36**, 3800). — Dibromid $C_{22}H_{30}N_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 235° (W., *B.* **38**, 1842). — Dijodid $C_{22}H_{30}N_2I_2$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.) (W., *B.* **36**, 3800). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{22}H_{30}N_2(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 228° (W., *B.* **36**, 3800; **38**, 1841). $[\alpha]_D$: +14,7° (Wasser; c = 6,8). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{22}H_{30}N_2(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}OBr)_2$. Krystalle. Zersetzt sich bei 237° (W., *B.* **38**, 1842). Über Spaltung in die opt.-akt. Komponenten vgl. W.

α.ε-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-pentan, N.N′-Pentamethylen-bis-tetrahydrochinolin $C_{23}H_{30}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **41**, 2163). — Krystalle. F: 76°. Schwer löslich in Alkohol und Methanol, leichter in Äther und Aceton. — Pikrat $C_{23}H_{30}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Erweicht bei ca. 70°, schmilzt unterhalb 90°.

N-[3-Amino-benzyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{18}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus N-[3-Nitro-benzyl]-tetrahydrochinolin durch Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (LELLMANN, PEKRUN, *A.* **259**, 52). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°.

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-phthalid, Phthalaldehydsäure-pseudotetrahydrochinolid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}^{CH(NC_9H_{10})}_{CO}{>}O$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und Tetrahydrochinolin in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **29**, 183). — Nadeln. F: 164—165°.

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-7-oxy-6-methoxy-phthalid, Methyläthernoropiansäure-pseudotetrahydrochinolid $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyläthernoropiansäure (Bd. X, S. 990) und Tetrahydrochinolin in alkoh. Lösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2034). — Blättchen. F: 231°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Zerfällt beim Behandeln mit Soda-Lösung in Methyläthernoropiansäure und Tetrahydrochinolin (L., *B.* **29**, 2032). — $NaC_{18}H_{16}O_4N$ (L., *B.* **30**, 693).

CH(NC₉H₁₀) / O / CO / CH₃·O / HO

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-6.7-dimethoxy-phthalid, Opiansäure-pseudotetrahydrochinolid $C_{19}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}^{CH(NC_9H_{10})}_{CO}{>}O$. *B.* Aus Opiansäure und Tetrahydrochinolin in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **29**, 182). — F: 180°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-tetrahydrochinolin $C_{15}H_{15}O_2NS = C_9H_{10}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Tetrahydrochinolin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3695). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67° (SCHO., SCHL.), 64,5—65° (korr.) (VAN DORP, *R.* **23**, 321). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Ligroin, Äther und Eisessig, schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (SCHO., SCHL.). — Verhalten gegen Kaliumpermanganat: SCHO., SCHL. Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure unter Kühlung 1-Benzolsulfonyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin (v. D.; vgl. a. SCHO., SCHL., *B.* **24**, 3698).

N-Nitroso-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot NO$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 730; ZIEGLER, *B.* **21**, 862). — Gelbliches Öl. Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung (Z.). — Beim Versuch der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung an einer Platin-Anode entsteht lediglich Tetrahydrochinolin (WIDERA, *B.* **31**, 2278). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man Tetrahydrochinolin neben geringen Mengen N-Amino-tetrahydrochinolin; dieses entsteht in besserer Ausbeute bei der Reduktion von N-Nitroso-tetrahydrochinolin mit Zink und Eisessig in Alkohol auf dem Wasserbad (Ho., K.). Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure bei 25° 6-Nitroso-tetrahydrochinolin (Syst. No. 3183) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 1251; Z.). Beim Schütteln mit verd. Salpetersäure oder bei längerer Einw. von salpetriger Säure bilden sich 1-Nitroso-6-nitro-tetrahydrochinolin und 1-Nitroso-8-nitro-tetrahydrochinolin (Ho., K.; vgl. STOERMER, *B.* **31**, 2536).

Phenylphosphinigsäure-bis-tetrahydrochinolid, P.P-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-phenylphosphin, „Phenylditetrahydrochinolin-N-phosphin" $C_{24}H_{25}N_2P = (C_9H_{10}N)_2P\cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt nach und nach 10 g Tetrahydrochinolin mit 5,2 g Phenyldichlorphosphin (MICHAELIS, *B.* **31**, 1045). — Würfelähnliche Krystalle (aus Äther). F: 150°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Ist gegen Wasser beständig, wird jedoch von verd. Säuren zersetzt.

Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-methyl-phenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{25}H_{29}ON_2P = (C_9H_{10}N)_2P(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{25}H_{28}N_2P\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von P.P-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-phenylphosphin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *B.* **31**, 1045). Silberglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 136°.

p-Tolylphosphinigsäure-bis-tetrahydrochinolid, P.P-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-p-tolylphosphin, „p-Tolylditetrahydrochinolin-N-phosphin" $C_{25}H_{27}N_2P = (C_9H_{10}N)_2P\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin und p-Tolyldichlorphosphin (MICHAELIS, *B.* **31**, 1047). — Nadeln. F: 140°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Phenylphosphinsäure-bis-tetrahydrochinolid, „Phenylditetrahydrochinolin-N-phosphinoxyd" $C_{24}H_{25}ON_2P = (C_9H_{10}N)_2PO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Mol Tetrahydrochinolin mit 1 Mol Phenylphosphinsäuredichlorid (MICHAELIS, *B.* **31**, 1045). — Nadeln. F: 216°.

p-Tolylphosphinsäure-bis-tetrahydrochinolid, „p-Tolylditetrahydrochinolin-N-phosphinoxyd" $C_{25}H_{27}ON_2P = (C_9H_{10}N)_2PO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 181° (MICHAELIS, *B.* 31, 1047).

Phosphorigsäure-tris-tetrahydrochinolid, „Tritetrahydrochinolin-N-phosphin" $C_{27}H_{30}N_3P = (C_9H_{10}N)_3P$. *B.* Durch Zutropfen von Phosphortrichlorid zu der 5-fachen Menge Tetrahydrochinolin (MICHAELIS, *B.* 31, 1038). — Tafeln (aus Benzol). F: 202—204°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. — Wird von Säuren in Tetrahydrochinolin und phosphorige Säure zerlegt.

Tris-[tetrahydrochinolyl-(1)]-methyl-phosphoniumhydroxyd $C_{28}H_{34}ON_3P = (C_9H_{10}N)_3P(OH) \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Tritetrahydrochinolin-N-phosphin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *B.* 31, 1040). — Chlorid $C_{28}H_{33}N_3P \cdot Cl$. Nadeln. F: 148—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Jodid $C_{28}H_{33}N_3P \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{28}H_{33}N_3P \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 230° (teilweise Zersetzung).

Phosphorsäure-dichlorid-tetrahydrochinolid, „Tetrahydrochinolin-N-oxychlorphosphin" $C_9H_{10}ONCl_2P = C_9H_{10}N \cdot POCl_2$. *B.* Aus 6,9 g Tetrahydrochinolin und 4 g Phosphoroxychlorid in Äther (MICHAELIS, *A.* 326, 187). — Monokline Krystalle. F: 79°. — Gibt mit Anilin in Benzol Phosphorsäure-chlorid-anilid-tetrahydrochinolid (M., *A.* 326, 198).

Phosphorsäure-monoanilid-mono-tetrahydrochinolid $C_{15}H_{17}O_2N_2P = C_9H_{10}N \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-anilid-tetrahydrochinolid (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Natronlauge (MICHAELIS, *A.* 326, 198). — Sehr unbeständig.

Phosphorsäure-chlorid-anilid-tetrahydrochinolid $C_{15}H_{16}ON_2ClP = C_9H_{10}N \cdot POCl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-tetrahydrochinolid und Anilin in Benzol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* 326, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol.

Phosphorsäure-chlorid-o-toluidid-tetrahydrochinolid $C_{16}H_{18}ON_2ClP = C_9H_{10}N \cdot POCl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-tetrahydrochinolid und o-Toluidin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* 326, 199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°.

Phosphorsäure-tris-tetrahydrochinolid, „Tritetrahydrochinolin-N-phosphinoxyd" $C_{27}H_{30}ON_3P = (C_9H_{10}N)_3PO$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 6 Mol Tetrahydrochinolin (MICHAELIS, *B.* 31, 1039). — Prismen (aus Äther). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Thiophosphorsäure-tris-tetrahydrochinolid, „Tritetrahydrochinolin-N-phosphinsulfid" $C_{27}H_{30}N_3SP = (C_9H_{10}N)_3PS$. *B.* Beim Erhitzen berechneter Mengen Tritetrahydrochinolin-N-phosphin und Schwefel auf 170° (MICHAELIS, *B.* 31, 1039). Durch längeres Erhitzen von 1 Mol Phosphorsulfochlorid mit 6 Mol Tetrahydrochinolin auf höchstens 100° (M., *B.* 31, 1040). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

N-Amino-tetrahydrochinolin $C_9H_{12}N_2 = C_9H_{10}N \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Nitroso-tetrahydrochinolin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig + Alkohol auf dem Wasserbad, weniger gut durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* 16, 730). — Krystalle (aus Ligroin). F: 55—56°. Siedet unter teilweiser Zersetzung gegen 255°. — Beim Schütteln der Lösung in Äther mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht N.N'-Azo-tetrahydrochinolin (s. u.). N-Amino-tetrahydrochinolin reduziert Gold- und Platinsalz-Lösungen in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Kochen. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht N-Nitroso-tetrahydrochinolin. — Hydrochlorid. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in konz. Salzsäure. — $2C_9H_{12}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Azo-tetrahydrochinolin, Tetrazon aus Tetrahydrochinolin $C_{18}H_{20}N_4 = C_9H_{10}N \cdot N:N \cdot NC_9H_{10}$. *B.* Beim Schütteln einer kalten ätherischen Lösung von N-Amino-tetrahydrochinolin mit gelbem Quecksilberoxyd (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* 16, 731). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Fast unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Eisessig unter Bildung von Chinolin und Tetrahydrochinolin.

6-Brom-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig flüssigem x.x-Dibrom-tetrahydrochinolin beim Behandeln von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol Brom in Chloroform (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* 16, 737). Durch Kochen von 1-Acetyl-6-brom-tetrahydrochinolin mit 20%iger Salzsäure (KUNCKELL, THEOPOLD, *B.* 38, 849). — Krystalle. F: 32—35° (KU., TH.).

Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure (H., KOE.). — Beim Erhitzen entstehen Chinolin, Bromwasserstoffsäure und andere Produkte (H., KOE.). 6-Brom-tetrahydrochinolin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (KU., *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 191; *C.* **1910** II, 93). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung in Alkohol erhält man bei 0° 1-Nitroso-6-brom-tetrahydrochinolin, bei 10—15° 1-Nitroso-6-brom-8-nitro-tetrahydrochinolin, oberhalb 30° 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin (KU.). Beim Behandeln von salzsaurem 6-Brom-tetrahydrochinolin mit überschüssigem Natriumnitrit in Wasser bei 18—20° entsteht ebenfalls 1-Nitroso-6-brom-8-nitro-tetrahydrochinolin (KU.). — $C_9H_{10}NBr+HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 198° (KU., TH.; KU.). — $C_9H_{10}NBr+HBr$. Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 193—194° (KU.), 192° (Zers.) (H., KOE.). Leicht löslich in Alkohol (KU.), ziemlich schwer in kaltem Wasser (H., KOE.; KU.). — $C_9H_{10}NBr+H_2SO_4$. F: 163° (KU.). — $C_9H_{10}NBr+HNO_3$. Krystalle. F: 199—200° (KU.). — $2C_9H_{10}NBr+2HCl+PtCl_4$. Braune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 204° (KU.).

N-Acetylderivat $C_{11}H_{12}ONBr = C_6H_3Br\langle{CH_2—CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus N-Acetyl-tetrahydrochinolin und 2 Mol Brom in Eisessig (KUNCKELL, THEOPOLD, *B.* **38**, 848; K., *C.* **1910** II, 93). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser; löslich in konz. Salzsäure. — $C_{11}H_{12}ONBr+HCl$. Hygroskopische Nadeln. — $2C_{11}H_{12}ONBr+2HCl+PtCl_4+4H_2O$. Granatrote, würfelförmige Krystalle. F: ca. 188° (Zers.).

N-Nitrosoderivat $C_9H_9ON_2Br = C_6H_3Br\langle{CH_2—CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. *B.* Aus salzsaurem 6-Brom-tetrahydrochinolin und Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 6-Brom-tetrahydrochinolin in Alkohol unter Eiskühlung (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. — Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei höchstens 50° erhält man 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin.

Flüssiges x.x-Dibrom-tetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$. *B.* Neben geringeren Mengen 6-Brom-tetrahydrochinolin beim Behandeln von Tetrahydrochinolin mit 4 Atomen Brom in Chloroform (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 737). Aus Tetrahydrochinolin und 3 Atomen Brom in Eisessig (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 94). — Gelbliches, nicht destillierbares Öl. Erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch (H., KOE.; KU.). Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf (H., KOE.). — Liefert beim Erhitzen Chinolin, Bromwasserstoff und andere Produkte (H., KOE.). Gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat (H., KOE.). — $C_9H_9NBr_2+HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 178° (KU.), ca. 162° (Zers.) (H., KOE.). Wird durch Wasser fast vollständig hydrolysiert (H., KOE.). — $C_9H_9NBr_2+HBr$. Säulen (aus Eisessig). F: 185° (KU.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Eisessig, unlöslich in Äther. — $2C_9H_9NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Braune Nadeln. Schmilzt gegen 210° (Zers.) (KU.; vgl. a. H., KOE.).

x.x-Dibrom-tetrahydrochinolin vom Schmelzpunkt 65—66° $C_9H_9Br_2N$. *B.* Aus dem bei 119° schmelzenden x.x.x.x-Tetrabrom-chinolin bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol (CLAUS, ISTEL, *B.* **15**, 822). — Fast farblose Tafeln (aus Äther), die am Licht rasch rot werden. F: 65—66° (unkorr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 74—75°. — $C_9H_9NBr_2+H_2SO_4$. Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 246°. — Nitrat. Rötliche Säulen. F: 189° (unkorr.). — $2C_9H_9NBr_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Hellgelb, krystallinisch. Zersetzt sich bei 166°. — Oxalat. Tafeln. F: 171° (unkorr.). Wird schnell rot.

6-Nitroso-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oximino-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin, Formel II (Syst. No. 3183).

I. ON·C_6H_3 (ring) ‹ CH_2—CH_2 / NH—CH_2 II. HO·N:(ring) ‹ CH_2—CH_2 / N—CH_2

1-Methyl-6-nitroso-tetrahydrochinolin, 6-Nitroso-kairolin $C_{10}H_{12}ON_2$ = $ON\cdot C_6H_3\langle{CH_2—CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kairolin und Natriumnitrit in sehr verd. Schwefelsäure bei 0° (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2389). — Grüne Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

1.6-Dinitroso-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_2N_3 = ON\cdot C_6H_3\langle{CH_2—CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von 6-Nitroso-tetrahydrochinolin mit 1 Mol Natriumnitrit (ZIEGLER, *B.* **21**, 864). — Moosgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

6-Nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-6-nitro-tetrahydrochinolin beim Behandeln mit rauchender Salzsäure oder beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 130° (STOERMER, *B.* **31**, 2537, 2538). Aus 6-Nitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (VAN DORP, *R.* **23**, 307). — Dunkelgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex. F: 163—164° (ST.), 159° (korr.) (v. D.).

6-Nitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Behandeln von Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-äthylester mit mäßig konz. Salpetersäure und Essigsäure (VAN DORP, *R.* **23**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5° (korr.). Explodiert leicht bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Natriumäthylat-Lösung in 6-Nitro-tetrahydrochinolin übergeführt.

1-Nitroso-6-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \text{—} CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Neben 1-Nitroso-8-nitro-tetrahydrochinolin aus Tetrahydrochinolin beim Behandeln mit überschüssiger salpetriger Säure in Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Äther, beim Behandeln mit unverdünntem Stickstofftetroxyd, beim Eintropfen von Stickstofftetroxyd in die Lösung in Äther oder beim Einleiten von Stickstoffdioxyd (STOERMER, *B.* **31**, 2536) sowie aus N-Nitroso-tetrahydrochinolin beim Schütteln mit verd. Salpetersäure (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 730) oder bei längerer Einw. von salpetriger Säure (H., K.; ST.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155° (ST.). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salzsäure oder beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 130° 6-Nitro-tetrahydrochinolin (ST.).

1-Methyl-7-nitro-tetrahydrochinolin, 7-Nitro-kairolin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46** [1913], 3170. — *B.* Durch Behandeln von Kairolin mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2390). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und in konz. Säuren (F., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 1-Methyl-7-amino-tetrahydrochinolin (F., K.).

8-Nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-8-nitro-tetrahydrochinolin beim Behandeln mit rauchender Salzsäure oder beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° (STOERMER, *B.* **31**, 2537, 2538). — Rote Nadeln. F: 82—83°.

1-Nitroso-8-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \text{—} CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* s. o. bei 1-Nitroso-6-nitro-tetrahydrochinolin. — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (STOERMER, *B.* **31**, 2537).

6-Brom-8-nitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Nitroso-6-brom-8-nitro-tetrahydrochinolin mit Eisessig oder von 1-Acetyl-6-brom-8-nitro-tetrahydrochinolin mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* **1910 II**, 94). — Rote Platten. F: 131—132°. Unlöslich in kalter Salzsäure.

N-Acetylderivat $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_2Br \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Acetyl-6-brom-tetrahydrochinolin in Eisessig beim Behandeln mit konz. Salpetersäure bei 50—60° (KUNCKELL, *C.* **1910 II**, 94). — Gelbliche Blättchen. F: 155°. Löslich in Eisessig und Alkohol.

N-Nitrosoderivat $C_9H_8O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_2Br \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \text{—} CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus salzsaurem 6-Brom-tetrahydrochinolin in Wasser und überschüssigem Natriumnitrit bei 18—20° oder aus 6-Brom-tetrahydrochinolin in Alkohol durch Einleiten von nitrosen Gasen bei 10—15° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 194; *C.* **1910 II**, 94). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin $C_9H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-tetrahydrochinolin beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung in Alkohol oberhalb 30° oder beim Behandeln von 1-Nitroso-6-brom-tetrahydrochinolin mit konz. Salpetersäure + Eisessig bei höchstens 50° (KUNCKELL, *C.* **1910 II**, 94). Aus 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester durch Behandlung mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte oder mit starker Schwefelsäure bei ca. 90° (VAN DORP, *R.* **23**, 309). Aus 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-amid beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem

Wasserbad (THOMAS, *R.* **10**, 151). Aus 1-Benzolsulfonyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. D., *R.* **23**, 322). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (K.), 164—164,5° (korr.) (v. D., *R.* **23**, 309). — Wird durch Chromtrioxyd in Schwefelsäure + Essigsäure zu 6.8-Dinitro-chinolin oxydiert (v. D., *R.* **23**, 309).

1-Methyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin, 6.8-Dinitro-kairolin $C_{10}H_{11}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2—CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol Kairolin mit 2 Mol rauchender Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2390). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren.

6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-methylester $C_{11}H_{11}O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2—CH_2}_{N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Eintragen von Tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-methylester in rauchende Salpetersäure (SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3700; VAN DORP, *R.* **23**, 320). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (Zers.) (SCHO., SCHL.), 180,5—181° (v. D.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (SCHO., SCHL.). — Verpufft in der Flamme (SCHO., SCHL.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin (v. D.).

6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{13}O_6N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2—CH_2}_{N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-äthylester in Eisessig beim Behandeln mit absol. Salpetersäure unter Kühlung (VAN DORP, *R.* **23**, 308). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 97,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester und Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Schwefelsäure + Essigsäure 3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimtsäure und 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure (v. D., *R.* **23**, 311, 317). Wird durch kalte Natriumäthylat-Lösung oder starke Schwefelsäure bei 90° in 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin übergeführt.

6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(1)-amid $C_{10}H_{10}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2—CH_2}_{N(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Behandeln von Tetrahydrochinolin-N-carbonsäureamid mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (THOMAS, *R.* **10**, 149). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in warmem Aceton, sehr schwer in heißem Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin.

1-Benzolsulfonyl-6.8-dinitro-tetrahydrochinolin $C_{15}H_{13}O_6N_3S$ = $(O_2N)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2—CH_2}_{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Nitrieren von N-Benzolsulfonyl-tetrahydrochinolin mit absol. Salpetersäure unter Kühlung (VAN DORP, *R.* **23**, 321; vgl. a. SCHOTTEN, SCHLÖMANN, *B.* **24**, 3698). — Krystalle (aus Benzol). F: 215°; leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester und Aceton, unlöslich in Petroläther (v. D.). — Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 6.8-Dinitro-tetrahydrochinolin (v. D.). Wird durch längeres Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 100° zersetzt (v. D.).

x.x.x-Trinitro-tetrahydrochinolin $C_9H_8O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_9H_8N$. *B.* Aus 1-Acetyl-6-chloracetyl-tetrahydrochinolin durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 661). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

5. ***Isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin, Tetrahydroisochinolin*** schlechthin $C_9H_{11}N$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH}$. *B.* Durch Reduktion von Isochinolin mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 310; FERRATINI, *G.* **22** II, 424; WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **36**, 1161 Anm. 3) oder mit Natrium in siedendem absol. Alkohol (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1208). Durch Erhitzen von 1-Chlor-4-oxy-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 200° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 988). Trennung von Tetrahydrochinolin durch Einw. von Schwefelkohlenstoff, Freimachen des Tetrahydroisochinolins und Beseitigung von noch vorhandenem Tetrahydrochinolin durch Kupplung desselben mit p-Diazobenzolsulfonsäure: B., D. Reinigung durch Umkrystallisieren des Hydrochlorids aus Alkohol: H., VAN D.; B., D. — Ähnlich wie Isochinolin riechende

Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15° (H., VAN D.). Kp: 232—233° (H., VAN D.), 234° (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1034). $D_4^{22,1}$: 1,0642 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Schwer löslich in Wasser (H., VAN D.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1214 kcal/Mol (DE.). $n_\alpha^{22,1}$: 1,5742; $n_D^{22,1}$: 1,5798; $n_\gamma^{22,1}$: 1,6068 (BRÜHL). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (H., VAN D.). Liefert bei der Oxydation mit verd. Wasserstoffperoxyd in wäßr. Aceton N-Oxy-tetrahydroisochinolin (S. 279) (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **30**, 2189; **31**, 2687). Wird beim Erhitzen mit Jod in alkoh. Lösung unter Druck in geringem Umfang in Isochinolin übergeführt (SCHMIDT, *Ar.* **237**, 564). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure in der Wärme N-Nitroso-tetrahydroisochinolin (B., D., *B.* **26**, 1211; vgl. H., VAN D.). Gibt bei Einw. von Kohlendioxyd eine krystallinische, bei 80—81° schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung (F.). Liefert mit Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung sofort das Tetrahydroisochinolinsalz der Tetrahydroisochinolin-N-dithiocarbonsäure (B., D.). Gibt mit Benzoldiazoniumnitrat in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung N-Benzoldiazo-tetrahydroisochinolin (S. 279) (B., D.; vgl. a. B., *A.* **257**, 26). — $C_9H_{11}N + HCl$. Tafeln. F: 195—197° (H., VAN D.; FERRATINI, *G.* **22** II, 424), 197° (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1043). Bildungswärme und Lösungswärme: DE. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 151° (B., D.). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln. F: 231—232° (H., VAN D.; F.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (B., D.). — Bitartrat. Rhombisch bisphenoidisch (LADENBURG, *B.* **27**, 854; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 809). F: 140—142°. 1 Tl. löst sich bei 20° in 5,6 Tln. Wasser.

Tetrahydroisochinolin-N-oxyd $C_9H_{11}ON = C_9H_{10}N{<}^{H}_{O}$ ist desmotrop mit N-Oxy-tetrahydroisochinolin $C_9H_{10}N\cdot OH$, S. 279.

N-Methyl-tetrahydroisochinolin, Isokairolin $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht neben N.N-Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumjodid bei der Einw. von Methyljodid auf Tetrahydroisochinolin (FERRATINI, *G.* **23** II, 410). Durch Reduktion von N-Methyl-isochinoliniumjodid mit Zinn in rauchender Salzsäure (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3987). — Stark ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 212° (W., OE.). — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (FREUND, BECK, *B.* **37**, 1944). Liefert bei längerer Einw. von Äthylenbromid bei Zimmertemperatur N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-tetrahydroisochinoliniumbromid (W., *B.* **42**, 300). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 208—209° (F.), 209° (W., OE.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 148—150° (F.; W., OE.).

N.N-Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-isokairoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{10}N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Methyljodid (FERRATINI, *G.* **23** II, 411). Neben N-Methyl-tetrahydroisochinolin-hydrojodid erhält man das Jodid bei der Einw. von Methyljodid auf Tetrahydroisochinolin (F., *G.* **22** II, 425; vgl. BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1213). — Jodid $C_{11}H_{16}N\cdot I$. Schuppen (aus Alkohol). F: 189° (F.; B., D.). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (B., D.). Liefert beim Destillieren mit festem Kaliumhydroxyd N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin (F., *G.* **22** II, 428; **23** II, 412). — $C_{11}H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 184—185° (F., *G.* **22** II, 427). — $2C_{11}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 228° (Zers.) (F., *G.* **22** II, 428).

N-Äthyl-tetrahydroisochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Äthyl-isochinoliniumjodid mit Zinn und rauchender Salzsäure (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3988). — Hellgelbes, stark basisch riechendes Öl. Kp: 225—227° (W., OE.). — Bei der Einw. von Äthylenjodid entsteht unter Gasentwicklung das Hydrojodid des N-Äthyl-tetrahydroisochinolins (W., *B.* **36**, 3801). — $C_{11}H_{15}N + HI$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 170° (W., OE.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 169° (W., OE.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (W., OE.). — Oxalat $2C_{11}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 110° (W., OE.).

N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-[β-Brom-äthyl]-isokairoliniumhydroxyd $C_{12}H_{18}ONBr = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei längerer Einw. von Äthylenbromid auf N-Methyl-tetrahydroisochinolin bei Zimmertemperatur (WEDEKIND, *B.* **42**, 301). — Bei der Behandlung des Bromids oder Jodids mit feuchtem Silberoxyd entsteht N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd. — Bromid $C_{12}H_{17}BrN\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 183°. — Jodid $C_{12}H_{17}BrN\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

N-Propyl-tetrahydroisochinolin $C_{12}H_{17}N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von N-Propyl-isochinoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, NEY, *B.* **42**, 2140). — Kp_{743}: 259—260°.

N-Benzyl-tetrahydroisochinolin $C_{16}H_{17}N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Benzyl-isochinoliniumjodid mit Zinn und rauchender Salzsäure (WEDEKIND,

OECHSLEN, *B.* **34**, 3990; **36**, 1162). — Hellgelbes, stark basisch riechendes Öl. Kp_{18}: 194° bis 197° (W., OE., *B.* **34**, 3990). — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Pyramiden (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 219°; fast unlöslich in Wasser und Alkohol (W., OE., *B.* **34**, 3991). — Saures Oxalat $C_{16}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 198° (W., OE., *B.* **36**, 1163).

N-Äthyl-N-benzyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = C_9H_{10}N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-tetrahydroisochinolin und Benzyljodid oder langsamer aus N-Benzyl-tetrahydroisochinolin und Äthyljodid (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3991). — Monokline Tafeln (W., OE.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 813). F: 133° (Zers.).

N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-[β-Oxy-äthyl]-isokairoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_2N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-tetrahydroisochinoliniumbromid oder -jodid mit feuchtem Silberoxyd (WEDEKIND, *B.* **42**, 302). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$.

N-Phenacyl-tetrahydroisochinolin $C_{17}H_{17}ON = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Phenacylbromid in gekühltem Äther (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **36**, 1161). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-tetrahydroisochinolin $C_{17}H_{17}O_3N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 859). — Hydrochlorid. F: 260°.

N-Acetyl-tetrahydroisochinolin $C_{11}H_{13}ON = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Tetrahydroisochinolin mit Acetanhydrid (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1213). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46°; Kp_{70}: 220—225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

N-Benzoyl-tetrahydroisochinolin $C_{16}H_{15}ON = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Tetrahydroisochinolin bei Gegenwart von Kalilauge (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1213). — F: 129°; Kp_{50}: 245—250° (B., D.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von etwas Soda bei 70—80° als Hauptprodukt 2·[β-Benzamino-äthyl]-benzoesäure; daneben entstehen Benzoesäure, Benzamid, Phthalsäure und geringe Mengen Oxalsäure (B., D.). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 200° neben wenig 3-Benzyl-isochinolin hauptsächlich 4-Benzyl-isochinolin (RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1719; R., FRILING, *A.* **326**, 263).

Tetrahydroisochinolin-N-carbonsäure-amid $C_{10}H_{12}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Tetrahydroisochinolin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1212). — Blättchen (aus Wasser). F: 169°. Sehr schwer löslich in Äther.

Tetrahydroisochinolin-N-carbonsäure-anilid $C_{16}H_{16}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Phenylisocyanat in Äther (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tetrahydroisochinolin-N-thiocarbonsäure-[d-sek.-butyl]-amid $C_{14}H_{20}N_2S = C_9H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und d-sek.-Butylsenföl in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 62, 76). — Krystalle. F: 117°. $[\alpha]_D^{20}$: +40,0° (Alkohol; c = 3), +26,7° (Chloroform; c = 3).

Tetrahydroisochinolin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{16}H_{16}N_2S = C_9H_{10}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Phenylsenföl (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

Tetrahydroisochinolin-N-dithiocarbonsäure $C_{10}H_{11}NS_2 = C_9H_{10}N\cdot CS_2H$. *B.* Das Tetrahydroisochinolinsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Tetrahydroisochinolin in Äther (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1211). — Tetrahydroisochinolinsalz $C_9H_{11}N + C_{10}H_{11}NS_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (Bräunung). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Tetrahydroisochinolin-N-dithiocarbonsäure-methylester $C_{11}H_{13}NS_2 = C_9H_{10}N\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Tetrahydroisochinolinsalz der Tetrahydroisochinolin-N-dithiocarbonsäure in verd. Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 592). — Blättchen. F: 70°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin und Chloressigester (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **36**, 1161). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{16}: 184—185°. Löslich in Salzsäure. — Bei der Einw. von Äthylenjodid entsteht unter Gasentwicklung das Hydrojodid des [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-äthylesters; das von WEDEKIND (*B.* **36**, 1167) erhaltene Jodid $C_{28}H_{38}O_4N_2I_2$ konnte nicht wieder erhalten werden (W., *B.* **38**, 439). — $C_{13}H_{17}O_2N + HI$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 153—154° (W.).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäureäthylester-hydroxymethylat, N-Methyl-N-[carbäthoxy-methyl]-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-[Carbäthoxy-methyl]-isokairoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigester (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3988). — Jodid $C_{14}H_{20}O_2N\cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 156° bis 157° (W., OE., *B.* **34**, 3988). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160° unter Bildung von Jodessigester und N.N-Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumjodid (W., OE., *B.* **35**, 1077).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäureäthylester-hydroxyäthylat, N-[Carbäthoxy-methyl]-N-äthyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{23}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigester (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3989). — Jodid $C_{15}H_{22}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 109—110° (W., OE., *B.* **34**, 3989; **35**, 1077).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-[l-menthylester]-hydroxyäthylat, l-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-äthyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{23}H_{37}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$.

a) l-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-äthyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{23}H_{36}O_2N\cdot I$. *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) bei der Einw. von Jodessigsäure-l-menthylester auf N-Äthyl-tetrahydroisochinolin; man trennt die beiden Jodide durch fraktionierte Fällung der Aceton-Essigester-Lösung mit Äther (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **41**, 462). Krystalle. Zersetzt sich bei 153°. $[\alpha]_D$: —17,5° (Chloroform; c = 0,6). Bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Jodid tritt Spaltung in Menthol und ein inaktives Betain, das sich bei 223° zersetzt, ein. Beim Schütteln der alkoh. Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein amorphes, in Alkohol rechtsdrehendes Betain, das in Lösung langsam inaktiv wird.

b) l-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-äthyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{23}H_{36}O_2N\cdot I$. *B.* s. o. bei der diastereoisomeren Base. Krystalle (aus Methylal). Zersetzt sich bei 183°. $[\alpha]_D$: —44,9° (Chloroform; c = 1). Bei der Spaltung des Jodids mit alkoh. Kalilauge entsteht ein inakt. Betain, das sich bei 232° zersetzt (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **41**, 463). Bei der Behandlung des Jodids in alkoh. Lösung mit feuchtem Silberoxyd erhält man ein in Alkohol linksdrehendes Betain, das in Lösung langsam inaktiv wird.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-[l-menthylester]-hydroxypropylat, l-Menthylester des-N-Carboxymethyl-N-propyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{24}H_{39}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$.

a) l-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-propyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{38}O_2N\cdot I$. *B.* Entsteht neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) bei der Einw. von Jodessigsäure-l-menthylester auf N-Propyl-tetrahydroisochinolin; man trennt die Jodide durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton (WEDEKIND, NEY, *B.* **42**, 2140). Nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 189°. Weniger löslich in Aceton als das diastereoisomere Jodid. $[\alpha]_D$: —23° (Chloroform; c = 1 oder Alkohol; c = 1). Beim Schütteln des Jodids in methylalkoholischer Lösung mit Silberoxyd entsteht neben Menthol ein sehr hygroskopisches, in wäßr. Lösung rechtsdrehendes Betain, das innerhalb $1^1/_2$ Stdn. inaktiv wird.

b) l-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-propyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{38}O_2N\cdot I$. *B.* s. o. bei der diastereoisomeren Base. Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 169°; leichter löslich in Aceton als das diastereoisomere Jodid (s. o.); $[\alpha]_D$: —32° (Chloroform; c = 0,8 oder Alkohol; c = 1) (WEDEKIND, NEY, *B.* **42**, 2141). Bei der Behandlung des Jodids in methylalkoholischer Lösung mit Silberoxyd entsteht ein in Wasser linksdrehendes Betain, das sich innerhalb $1^1/_2$ Stdn. vollständig racemisiert.

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäureäthylester-hydroxybenzylat, N-[Carbäthoxy-methyl]-N-benzyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{25}O_3N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{20}H_{24}O_2N\cdot I$. *B.* Aus N-Benzyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäureäthylester (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3991; **36**, 1158) oder aus [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-äthylester und Benzyljodid (W., OE., *B.* **36**, 1159). Gelbliche Krystalle (aus Aceton). F: 154—155° (Zers.) (W., OE., *B.* **35**, 1078; **36**, 1158).

N-[Carbäthoxy-methyl]-N-phenacyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_4N = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{21}H_{24}O_3N\cdot Br$. *B.* Aus [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-äthylester und Phenacylbromid (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **36**, 1160). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 89—90°. Wenig beständig.

α.β-Bis-[tetrahydroisochinolyl-(2)]-äthan, N.N′-Äthylen-bis-tetrahydroisochinolin $C_{20}H_{24}N_2 = C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$. *B.* Aus 2 Mol Tetrahydroisochinolin und

1 Mol Äthylenbromid (WEDEKIND, *C. r.* **134**, 1358; *B.* **36**, 1167, 3800). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 95—96°. — Gibt bei der Einw. von 2 Mol Äthyljodid eine bei 215° schmelzende Verbindung (W., *B.* **36**, 3801). Lagert 2 Mol Jodessigsäureäthylester an (W., *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1168).

N.N' - Dimethyl - N.N' - äthylen - bis - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N.N'-Äthylen-bis-isokairoliniumhydroxyd $C_{22}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{10}N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_9H_{10})(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf N.N'-Äthylen-bis-tetrahydroisochinolin (WEDEKIND, *B.* **42**, 302). — Dijodid $C_{22}H_{30}N_2I_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 232°. — $C_{22}H_{30}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Krystallinisch. — Neutrales Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Eisessig + Äther). F: 255°. $[\alpha]_D$: + 13,7° (Wasser; p = 1).

N-[Carbäthoxy-methyl]-N-{β-[tetrahydroisochinolyl-(2)]-äthyl}-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{24}H_{32}O_3N_2 = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_9H_{10}$. — Jodid $C_{24}H_{31}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus N.N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-N.N'-äthylen-bis-tetrahydroisochinoliniumjodid (s. u.) beim Schmelzen, beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester oder beim Kochen mit Wasser (WEDEKIND, *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1168). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 158—159°.

N.N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-N.N'-äthylen-bis-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{28}H_{40}O_6N_2 = C_9H_{10}N(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_9H_{10})(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{28}H_{38}O_4N_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol N.N'-Äthylen-bis-tetrahydroisochinolin mit mehr als 2 Mol Jodessigsäureäthylester im Rohr auf 40—50° (WEDEKIND, *C. r.* **134**, 1357; *B.* **36**, 1168). Gelbes Krystallpulver. Nur unterhalb 50° beständig. Schmilzt bei 51—53° unter Abspaltung von 1 Mol Jodessigsäureäthylester und Bildung von N-[Carbäthoxy-methyl]-N-{β-[tetrahydroisochinolyl-(2)]-äthyl}-tetrahydroisochinoliniumjodid (s. o.); die gleiche Zersetzung tritt beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester und beim Erhitzen mit Wasser ein.

3-[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-phthalid, Phthalaldehydsäure-pseudotetrahydroisochinolid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NC_9H_{10})}{CO}>O$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und Tetrahydroisochinolin in Alkohol (GLOGAUER, *B.* **29**, 2039). — F: 170°.

N-Oxy-tetrahydroisochinolin bezw. Tetrahydroisochinolin-N-oxyd $C_9H_{11}ON = C_9H_{10}N\cdot OH$ bezw. $C_9H_{10}N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}$. Zur Konstitution vgl. MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 2689; HAASE, W., *B.* **37**, 3228. — *B.* Durch Einw. einer verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung auf Tetrahydroisochinolin in Aceton (M., W., *B.* **30**, 2189). — Krystalle. F: 76—77°; Kp_{18}: 160—170° (M., W.). Polymerisiert sich und verharzt leicht (M., W.). — Reduziert Silber-, Gold- und Kupfersalz-Lösungen (M., W.). Wird durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Tetrahydroisochinolin zurückverwandelt (M., W.). Gibt mit $NaHSO_3$ Tetrahydroisochinolin-sulfonsäure-(3)(?) (M., W.). — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 139° (M., W.).

N-Benzoyloxy-tetrahydroisochinolin $C_{16}H_{15}O_2N = C_9H_{10}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ [1]. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-Oxy-tetrahydroisochinolin in alkal. Lösung (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **30**, 2191). — F: 106—108°.

N-Nitroso-tetrahydroisochinolin $C_9H_{10}ON_2 = C_9H_{10}N\cdot NO$. *B.* Beim Kochen einer salzsauren Lösung von Tetrahydroisochinolin mit Natriumnitrit (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1211). — Zimtähnlich riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 53°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten und konz. Salzsäure.

N-Benzoldiazo-tetrahydroisochinolin $C_{15}H_{15}N_3 = C_9H_{10}N\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydroisochinolin durch Einw. von Benzoldiazoniumnitrat in Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1210). — Prismen (aus Ligroin). F: 61,5°.

6. ***2-Methyl-indol-dihydrid-(2.3), 2-Methyl-2.3-dihydro-indol, 2-Methyl-indolin, α-Methyl-indolin,*** Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Inakt. 2-Methyl-indolin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (JACKSON, *B.* **14**, 883; POPE, CLARKE, *Soc.* **85**, 1331) oder Zinkstaub und Salzsäure (WENZING, *A.* **239**, 244). Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Methyl-indol in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 60° (CARRASCO, *G.* **38 II**, 305). Beim Erwärmen von 2-[β-Chlor-propyl]-anilin mit

---

[1]) Diese Konstitution wurde in Analogie zu N-Benzoyloxy-piperidin (GAMBARJAN, *B.* **58** [1925], 1776) angenommen (Beilstein-Redaktion).

Wasser (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4729). — Farbloses Öl von charakteristischem, stechendem Geruch. Kp: 228—229° (CAR.); Kp_{742}: 227—228° (korr.) (W.); Kp_{716}: 223—227° (BAMBERGER, ZUMBRO, *B.* **26**, 1286); Kp_{30}: 116—116,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 209), 114—117° (v. BRAUN, STEIN.). D_4^{0}: 1,0231; $D_4^{23,4}$: 1,0197; $n_\alpha^{23,4}$: 1,5626; $n_D^{23,4}$: 1,5687; $n_\gamma^{23,4}$: 1,5998 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218, 219). — Läßt sich durch Behandlung mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch aktiven Komponenten spalten (Po., CL.). Silbersulfat oxydiert 2-Methyl-indolin zu 2-Methyl-indol (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 826). Bei der Zinkstaub-Destillation des salzsauren Salzes entstehen 2-Methyl-indol und etwas Chinolin (PICCININI, *G.* **28** II, 66). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° in 2-Propyl-anilin übergeführt (PI., CAMOZZI, *G.* **28** II, 91). Bei Behandlung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung erhält man 1-Nitroso-2-methyl-indolin (J.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) entsteht ein Gemisch von viel 1-Nitroso-5-nitro-2-methyl-indolin und wenig 1-Nitroso-7-nitro-2-methyl-indolin (STOERMER, DRAGENDORFF, *B.* **31**, 2540). Gibt mit Chinon in alkoholisch-wäßriger Lösung eine blauviolette Färbung (BA., Z.). — $2C_9H_{11}N+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt (J.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 150—151° (W.), 151° (CAR.). — Saures Oxalat $C_9H_{11}N+C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 130—131° (W.; CAR.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_9H_{11}N+C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester). F: 124—125°; leicht löslich in Essigester; $[\alpha]_D$: +54,6° (Wasser; c = 0,6) (Po., CL.). Liefert bei der Zersetzung mit Natronlauge inakt. 2-Methyl-indolin.

Inakt. 1.2-Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben inakt. 1.1.2-Trimethyl-indoliniumjodid bei Zusatz von überschüssigem Methyljodid zu gekühltem 2-Methyl-indolin (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1294). — Öl. Kp_{722}: 222—225°.

Inakt. 1.1.2-Trimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Methyl-indolin (ZATTI, FERRATINI, *G.* **20**, 566; BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1294) oder aus 1.2-Dimethyl-indolin (B., ST., *B.* **26**, 1295) beim Behandeln mit Methyljodid; aus dem Jodid erhält man durch Einw. von Silberoxyd die freie Base (Z., F.; B., ST.). — Nadeln. Spaltet sich schon bei 100° teilweise in Methylalkohol und 1.2-Dimethyl-indolin (B., ST.). — $C_{11}H_{16}N\cdot I$. Prismen (aus Wasser), Schuppen (aus Alkohol). F: 211° (B., ST.), 200—202° (Z., F.). — $C_{11}H_{16}N\cdot Cl+AuCl_3$. Tafeln (aus siedendem Wasser). Monoklin sphenoidisch (NEGRI, *G.* **20**, 567; *Z. Kr.* **20**, 625; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 554). F: 153—156° (Z., F.). — $2C_{11}H_{16}N\cdot Cl+PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Triklin pedial (N.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 555). Zersetzt sich bei 190° und schmilzt gegen 200° (Z., F.).

Inakt. 1-Acetyl-2-methyl-indolin $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indolin und Essigsäureanhydrid (JACKSON, *B.* **14**, 884). — Nadeln (aus Ligroin). F: 55—56°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser und Ligroin.

Inakt. 1-Benzoyl-2-methyl-indolin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indolin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1303). Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf das N-Benzoylderivat des 2-[β-Chlor-propyl]-anilins (Bd. XII, S. 1143) (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4584). — Prismen (aus Alkohol). Krystallographisches: BA., STER. F: 91,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin (BA., STER.). — Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung entstehen N-Benzoyl-anthranilsäure, Benzoesäure und Oxalsäure, wenig N-Acetyl-anthranilsäure und Benzamid (BA., STER.). Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 130—160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser erhält man das N-Benzoylderivat des 2-[β-Chlor-propyl]-anilins (v. BR., STEI., *B.* **37**, 4583; MERCK, D. R. P. 164365; *Frdl.* **8**, 1056; *C.* **1905** II, 1563).

Inakt. 1-[Carbäthoxy-acetyl]-2-methyl-indolin, inakt. 2-Methyl-indolin-malonylsäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei ca. 7-stdg. Erhitzen von 1 Mol 2-Methyl-indolin mit 1 Mol Malonsäurediäthylester bis zum beginnenden Sieden (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1298). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 209°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol. Leicht löslich in konz. Säuren. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° entsteht 2-Methyl-1.7-malonyl-indolin (Syst. No. 3222).

Inakt. 2-Methyl-indolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indolin und Phenylsenföl (WENZING, *A.* **239**, 246). — Prismen (aus Äther). F: 100—101°. Leicht löslich in Äther.

1-Benzolsulfonyl-2-methyl-indolin $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indolin beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4582). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Inakt. 1-Nitroso-2-methyl-indolin $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(NO) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem 2-Methyl-indolin mit 1 Mol Natriumnitrit (JACKSON, *B.* **14**, 884). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). Rhombisch bisphenoidisch (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1291; *Z. Kr.* **25**, 632; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 554). F: 54—55°; leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Ligroin; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (J.). — Liefert bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-indolin (J.). Wird von Chlorwasserstoff in alkoholisch-ätherischer Lösung in 5-Nitroso-2-methyl-indolin (Syst. No. 3183) übergeführt (B., ST.).

Inakt. 1-Amino-2-methyl-indolin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(NH_2) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitroso-2-methyl-indolin mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure unter Zusatz von Alkohol bei guter Kühlung (WENZING, *A.* **239**, 245). — Prismen (aus Ligroin). F: 40—41°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in heißem Ligroin. Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung.

Inakt. 1-Benzoldiazo-2-methyl-indolin $C_{15}H_{15}N_3 = C_6H_4 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(N:N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Bei Behandlung von 2-Methyl-indolin mit Benzoldiazoniumchlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, ZUMBRO, *B.* **26**, 1287). — Prismen (aus Ligroin). Monoklin(?). F: 51,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Inakt. 2.3.5.7-Tetrabrom-2-methyl-indolin $C_9H_7NBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-indol und Brom in Chloroform-Lösung (BRUNCK, *A.* **272**, 208). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195°.

[Formel: Br·C₆H₂(Br)<CHBr / NH>CBr·CH₃]

Inakt. 5-Nitroso-2-methyl-indolin $C_9H_{10}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit inakt. 5-Oximino-2-methyl-2.5-dihydro-indolenin, Formel II (Syst. No. 3183).

I. ON·C₆H₃<CH₂ / NH>CH·CH₃ II. HO·N:C₆H₃<CH₂ / N>CH·CH₃

Inakt. 1.5-Dinitroso-2-methyl-indolin $C_9H_9O_2N_3 = ON \cdot C_6H_3 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(NO) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitroso-2-methyl-indolin-hydrochlorid und Natriumnitrit (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1293). — Moosgrüne Nadeln (aus Ligroin), gelbgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Inakt. 5-Nitro-2-methyl-indolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Nitroso-5-nitro-2-methyl-indolin mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, DRAGENDORFF, *B.* **31**, 2540). — Braune, metallisch glänzende Nadeln. F: 82°.

[Formel: O₂N·C₆H₃<CH₂ / NH>CH·CH₃]

Inakt. 5-Nitro-1.2-dimethyl-indolin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_3 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-indolin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1296). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

Inakt. 1-Nitroso-5-nitro-2-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3 =$ $O_2N \cdot C_6H_3 <\begin{smallmatrix} CH_2 \\ N(NO) \end{smallmatrix}> CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 1-Nitroso-2-methyl-indolin mit verd. Salpetersäure (1 Tl. Salpetersäure [D: 1,4] auf 2 Tle. Wasser) (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1294). Entsteht neben wenig 1-Nitroso-7-nitro-2-methyl-indolin bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + Salpetersäure) auf 2-Methyl-indolin (STOERMER, DRAGENDORFF, *B.* **31**, 2540). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 135° (STOE., D.), 133,5° (B., STER.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol und siedendem Äther, sehr schwer in Ligroin und heißem Wasser (B., STER.).

Inakt. 1-Nitroso-7-nitro-2-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 1-Nitroso-5-nitro-2-methyl-indolin bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + Salpetersäure) auf 2-Methyl-indolin (STOERMER, DRAGENDORFF, *B.* **31**, 2540). — Dunkelgelbe Krystalle. F: 108°.

[Formel: C₆H₃(O₂N)<CH₂ / N(NO)>CH·CH₃]

b) ***Rechtsdrehendes 2-Methyl-indolin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in optisch unreiner Form bei der fraktionierten Krystallisation des Salzes des inakt. 2-Methyl-indolins mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure aus Essigester (POPE, CLARKE, *Soc.* **85**, 1331, 1334). — Dreht in unverdünntem Zustand nach rechts, in Benzol-Lösung nach links.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 2-Methyl-indolin durch Einw. von Acetylchlorid oder Acetanhydrid (P., C., *Soc.* **85**, 1335). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89°. $[\alpha]_D$: +59,6° (Alkohol; c = 0,9).

Benzoylderivat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°; $[\alpha]_D$: +37° (Alkohol; c = 1,5) (P., C., *Soc.* **85**, 1335).

c) ***Linksdrehendes 2-Methyl-indolin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der fraktionierten Krystallisation des Salzes des inakt. 2-Methyl-indolins mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure aus Essigester (POPE, CLARKE, *Soc.* **85**, 1331). — Farbloses, schwach blau fluorescierendes Öl. Kp: 228—229°. α_D^{15}: —13,6° (l = 1). $[\alpha]_D$: +7,2° (Alkohol; c = 3,8), —13,5° (Äther; c = 5,2), +8,3° (Benzol; c = 3,5). — $C_9H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 58°. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +1,7° (Wasser; c = 4,2). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_9H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). F: 179,5—180,5°. Schwer löslich in Essigester. $[\alpha]_D$: +62,7° (Wasser; c = 2,1).

Acetylderivat $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf linksdrehendes 2-Methyl-indolin (P., C., *Soc.* **85**, 1333). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89°. $[\alpha]_D$: —61,9° (Alkohol; c = 1,4).

Benzoylderivat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf linksdrehendes 2-Methyl-indolin selbst oder das entsprechende α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz (P., C., *Soc.* **85**, 1333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. $[\alpha]_D$: —37,1° (Alkohol; c = 1,6).

7. ***3-Methyl-indol-dihydrid-(2.3), 3-Methyl-2.3-dihydro-indol, 3-Methyl-indolin, β-Methyl-indolin, 2.3-Dihydro-skatol*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH(CH_3) \atop NH}>CH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Skatol (S. 315) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **19**, 1566; *A.* **236**, 139; WENZING, *A.* **239**, 242). — Flüssig. Kp_{744}: 231—232° (korr.); schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin (W.). — Reduziert in der Wärme Silbernitrat und Eisenchlorid (W.). Liefert ein N-Nitrosoderivat (W.). Mit Phenylsenföl entsteht eine bei 124—125° schmelzende Verbindung (W.). Die alkoh. Lösung färbt in Gegenwart von Salzsäure einen Fichtenspan orangegelb (W.). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W.). — Pikrat. Gelbe Körner (aus Benzol). Schmilzt bei 149—150° (W.). — Oxalat. Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 125—126° (W.).

8. ***1-Methyl-isoindol-dihydrid-(1.3), 1-Methyl-1.3-dihydro-isoindol, 1-Methyl-isoindolin*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<{CH_2 \atop CH(CH_3)}>NH$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-methyl-phthalazin (Syst. No. 3481) mit Zinn und rauchender Salzsäure (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 711). — Öl. Kp_{758}: 213°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zieht Kohlendioxyd an. Färbt sich beim Aufbewahren allmählich rot. — $C_9H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 170° unter Violettfärbung.

2-Nitroso-1-methyl-isoindolin $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CH(CH_3)}>N\cdot NO$. *B.* Man versetzt das salzsaure Salz des 1-Methyl-isoindolins mit Natriumnitrit und säuert mit Essigsäure an (G., N., *B.* **26**, 711). — Spieße (aus ca. 50%igem Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

4. Stammkerne $C_{10}H_{13}N$.

1. ***α-Phenyl-tetramethylenimin, 2-Phenyl-pyrrolidin, α-Phenyl-pyrrolidin*** $C_{10}H_{13}N = {H_2C——CH_2 \atop H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Phenyl-Δ^2-pyrrolin mit Zinn und rauchender Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **41**, 520). — Kp_{771}: 241° (korr.). Löslich

in viel Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. — $C_{10}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. F: 110°. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 187—188°. — Pikrat. Tafeln. F: 148—149°.

2. ***Symm. Homotetrahydroisochinolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}>NH$. Eine Verbindung $C_{10}H_{13}N$, für die von ZANETTI (*G.* **22** II, 510) obige Formulierung in Betracht gezogen wurde, ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER (*B.* **49** [1916], 2644) als 2-Amino-2-methyl-hydrinden (Bd. XII, S. 1206) erkannt worden. Das wirkliche symm. Homotetrahydroisochinolin wurde von v. BRAUN, REICH (*B.* **58** [1925], 2765) dargestellt.

3. ***2-Methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinaldin, Tetrahydrochinaldin*** schlechthin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CH \cdot CH_3}$.

a) ***Inaktives Tetrahydrochinaldin, dl-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH \cdot CH \cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylaceton durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (JACKSON, *B.* **14**, 890; ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 45). Aus Chinaldin durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2467; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* **1**, 188) oder durch elektrolytische Reduktion an einer Blei-Kathode in verd. Schwefelsäure (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 581). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Anilin mit Paraldehyd und Salzsäure (D., v. M., *B.* **17**, 1698). Aus trans- und cis-α.γ-Bis-phenylnitrosamino-α-butylen (Bd. XII, S. 585) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure (EIBNER, *B.* **29**, 2980). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{699}: 243—246° (J.); Kp_{709}: 246—248° (D., v. M., *B.* **16**, 2467); Kp: 250° (korr.) (LADENBURG, *B.* **27**, 77), 253° (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 965); $Kp_{207,5}$: 196° (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1089). $D_4^{14,5}$: 1,0236; D_4^{18}: 1,0208 (P., P., *Soc.* **75**, 1114). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1380,6 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 965). n_D^{18}: 1,5727 (P., P., *Soc.* **75**, 1114). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (D., v. M., *B.* **16**, 2467). — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure (L., *B.* **27**, 77) in der Kälte (L., HERRMANN, *B.* **41**, 968; L., *A.* **364**, 266) oder von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (P., P., *Soc.* **75**, 1068) in die optischen Antipoden spalten; das Bitartrat der d-Base und das Bromcamphersulfonat der l-Base sind schwerer löslich als die diastereoisomeren Salze. Tetrahydrochinaldin liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat Chinaldin (TAFEL, *B.* **27**, 825). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure N-Nitroso-dl-tetrahydrochinaldin (D., v. M., *B.* **16**, 2467; MÖLLER, *A.* **242**, 314) und 1-Nitroso-6-nitro-dl-tetrahydrochinaldin (Mö.); die letzte Verbindung entsteht auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von dl-Tetrahydrochinaldin (Mö.; STOERMER, *B.* **31**, 2539) neben geringen Mengen 1-Nitroso-8-nitro-dl-tetrahydrochinaldin (ST.). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid vorwiegend N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin (D., v. M., *B.* **16**, 2468; Mö., *A.* **242**, 316), mit 2 Mol Methyljodid N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumjodid (Mö.). Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid erhält man einen unbeständigen grünen Farbstoff (D., v. M., *B.* **16**, 2468; Mö., *A.* **242**, 317). — Bei der Einw. von Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid, Chromsäure und Kaliumferricyanid, auf die Salze in wäßr. Lösung entsteht eine rote Färbung (D., v. M., *B.* **16**, 2467). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Monoklin prismatische (P., P., *Soc.* **75**, 1087; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 793) Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 196—197,5° [1]) (P., P.). Leichter löslich in Wasser als in Alkohol (P., P.). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (JACKSON, *B.* **14**, 890; Mö., *A.* **242**, 313). — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Trikline (P., P.) Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154° (P., P.). — Salz der d-Weinsäure $C_{10}H_{13}N + C_4H_6O_6 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen dl-Tetrahydrochinaldin und d-Weinsäure in sehr konz. Lösung bei 60—63° oder beim Erwärmen eines Gemisches aus je 1 Mol des sauren d-weinsauren Salzes des d- und l-Tetrahydrochinaldins mit $^1/_2$ Mol Wasser auf 60° (LADENBURG, HERRMANN, *B.* **41**, 967, 968; L., *A.* **364**, 267, 269). F: 72—73°. D^{16}: 1,310. Geht unterhalb 59° in ein Gemisch der sauren d-weinsauren Salze des d- und l-Tetrahydrochinaldins über.

N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<^{CH_2 - CH_2}_{N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3}$. *B.* Salze von N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin entstehen: Aus dl-Tetrahydrochinaldin durch Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2468; MÖLLER, *A.* **242**, 316), aus

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] v. BRAUN, GMELIN, SCHULTHEISS, *B.* **56** [1923], 1344; TROEGER, UNGAR, *J. pr.* [2], **112** [1926], 251.

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1109) oder aus N-Methyl-chinaldiniumjodid durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (Mö.). Die Base erhält man aus den Salzen (D., v. M.) oder durch Erhitzen von N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldinium-hydroxyd (Mö.). — Kp_{756}: 253° (korr.) (F., R.); Kp_{708}: 245—248° (D., v. M.); Kp: 247—248° (Mö.). n_D^{19}: 1,5678 (F., R.). — Bräunt sich an der Luft (Mö.). Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid erhält man einen beständigen smaragdgrünen Farbstoff (D., v. M.; Mö.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Körner (Mö.). Schwer löslich in Wasser (D., v. M.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 150° (F., R.).

N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin durch Behandeln mit 1 Mol Methyljodid oder besser aus dl-Tetrahydrochinaldin durch Erwärmen mit 2 Mol Methyljodid auf 100° (MÖLLER, *A.* **242**, 318). Die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung. — Hygroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther. — Zieht an der Luft Kohlensäure an. Liefert beim Erhitzen N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Dichromat $(C_{12}H_{18}N)_2Cr_2O_7$. Tafeln. — $C_{12}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $2C_{12}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrote Krystalle (aus Wasser).

N-Äthyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{12}H_{17}N$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Salze von N-Äthyl-dl-tetrahydrochinaldin entstehen aus dl-Tetrahydrochinaldin und 1 Mol Äthyljodid (MÖLLER, *A.* **242**, 321), aus N-Äthyl-chinaldiniumjodid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (M.). — Kp: 256°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Körner.

N-Methyl-N-äthyl-dl-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-dl-tetrahydrochinaldin und Methyljodid (MÖLLER, *A.* **242**, 321). — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-N-allyl-dl-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(OH)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin und überschüssigem Allyljodid bei Zimmertemperatur (WEDEKIND, *B.* **38**, 1844). — Jodid $C_{14}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 154—155°.

N-Benzoyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WALTER, *B.* **25**, 1263). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol). Monoklin prismatisch (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1089; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 799). F: 119,2° (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 469). $D_4^{14,5}$: 1,2375 (P., P.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (W.). Thermische Analyse des Systems mit aktivem N-Benzoyl-tetrahydrochinaldin; (bildet bei ca. 117,7° ein Eutektikum aus ca. 2,3 Mol N-Benzoyl-dl-tetrahydrochinaldin und 1 Mol akt. N-Benzoyl-tetrahydrochinaldin): A. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedender alkalischer Lösung N-Benzoyl-indolin-carbonsäure-(2), N-Benzoyl-anthranilsäure, Benzoesäure und Oxalsäure (W.; REISSERT, *B.* **38**, 3417 Anm.). Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure erhält man in der Kälte ein Mononitroderivat (S. 285), bei 50—60° ein Dinitroderivat (S. 285) (W.).

N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Durch Schütteln von dl-Tetrahydrochinaldin mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge (WALTER, *B.* **25**, 1269). — Hellgelbe Blättchen. F: 114°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

dl-Tetrahydrochinaldin-N-carbonsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 — CH_2}_{N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin und Chlorameisensäure-methylester (VAN DORP, *R.* **23**, 322). — F: 42,5° (korr.).

3-[dl-Tetrahydrochinaldyl-(1)]-6.7-dimethoxy-phthalid, Opiansäure-pseudo-dl-tetrahydrochinaldid $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Opiansäure (Bd. X, S. 990)

[Formel: Benzolring mit $CH_3\cdot O$ und $CH_3\cdot O$, $CH(NC_{10}H_{12})\rangle O$ und $CO\rangle$]

und dl-Tetrahydrochinaldin in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **29**, 182). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.

N-Benzolsulfonyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{16}H_{17}O_2NS$ = $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (VAN DORP, *R.* **23**, 323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109,5° bis 110°.

N-Nitroso-dl-tetrahydrochinaldin $C_{10}H_{12}ON_2$ = $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2 \text{—} CH_2\\ N(NO)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure, neben 1-Nitroso-6-nitro-dl-tetrahydrochinaldin (MÖLLER, *A.* **242**, 314; vgl. a. DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2467). — Gelbes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol (Mö.).

Inakt. 6-Nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Nitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-6-nitro-dl-tetrahydrochinaldin durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, *B.* **31**, 2540). — Braunrote Krystalle. F: 130—132°.

[Formel: O_2N · Benzolring · CH_2—CH_2, NH—$CH\cdot CH_3$]

Inakt. 1-Nitroso-6-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Nitroso-6-nitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2 \text{—} CH_2\\ N(NO)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln von dl-Tetrahydrochinaldin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure, neben N-Nitroso-dl-tetrahydrochinaldin (MÖLLER, *A.* **242**, 314). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von dl-Tetrahydrochinaldin (M.; STOERMER, *B.* **31**, 2539), neben geringen Mengen 1-Nitroso-8-nitro-dl-tetrahydrochinaldin (ST.). Aus 1-Nitroso-dl-tetrahydrochinaldin durch Schütteln mit verd. Salpetersäure (M.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 152° (M.), 152—153° (ST.), 155° (EIBNER, *B.* **29**, 2980). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (M.; ST.).

Inakt. 1-Nitroso-8-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Nitroso-8-nitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{10}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von dl-Tetrahydrochinaldin, neben 1-Nitroso-6-nitro-dl-tetrahydrochinaldin (STOERMER, *B.* **31**, 2540). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 105—107°.

[Formel: Benzolring · CH_2—CH_2, N(NO)—$CH\cdot CH_3$, O_2N]

Inakt. 1-Benzoyl-Bz-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Benzoyl-Bz-nitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tetrahydrochinaldin durch Einw. von konz. Salpetersäure in der Kälte (WALTER, *B.* **25**, 1267). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Inakt. 1-[3-Nitro-benzoyl]-Bz-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-[3-Nitro-benzoyl]-Bz-nitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{15}O_5N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-tetrahydrochinaldin durch Einw. von konz. Salpetersäure bei 20—50° (WALTER, *B.* **25**, 1270). — Spieße. F: 163° bis 164°.

Inakt. 1-Benzoyl-Bz.Bz-dinitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Benzoyl-Bz.Bz-dinitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{15}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_2\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tetrahydrochinaldin beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 50—60° (WALTER, *B.* **25**, 1268). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. — Gibt bei der Reduktion ein o-Diamin.

Inakt. 1-[3-Nitro-benzoyl]-Bz.Bz-dinitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-[3-Nitro-benzoyl]-Bz.Bz-dinitro-dl-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{14}O_7N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_2\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-tetrahydrochinaldin durch Einw. von konz. Salpetersäure bei 90—100° (WALTER, *B.* **25**, 1270). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 184—185°. Löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol.

b) ***Rechtsdrehendes Tetrahydrochinaldin, d-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man spaltet dl-Tetrahydrochinaldin mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure, filtriert das sich ausscheidende α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des l-Tetrahydrochinaldins ab und behandelt das in der Mutterlauge verbleibende Gemisch von d-Tetrahydrochinaldin und dl-Tetrahydrochinaldin mit Benzoylchlorid und Natronlauge; durch fraktionierte Krystallisation des Reaktionsprodukts aus Aceton erhält man N-Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin und daraus durch Erhitzen mit konz. Salzsäure die freie Base (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1068, 1082, 1083). Das saure d-weinsaure Salz des d-Tetrahydrochinaldins erhält man durch wiederholtes Umkrystallisieren des sauren d-weinsauren Salzes des dl-Tetrahydrochinaldins aus Wasser in der Kälte (LADENBURG, *B.* **27**, 77; vgl. auch LA., *A.* **364**, 267; LA., HERRMANN, *B.* **41**, 967). — D_4^{20}: 1,0193 (P., P.). $[\alpha]_D^{20}$: +58,1° (P., P.); $[\alpha]_D^{18}$: +56° (LA.). — $C_{10}H_{13}N+HCl+H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch?) (P., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 793). F: 196,5—197,5° (P., P.). $[\alpha]_D^{21,4}$: +66,1° (Wasser; c = 1,9; auf wasserfreies Salz bezogen). — Salz der d-Weinsäure $C_{10}H_{13}N+C_4H_6O_6+H_2O$. Prismen. Monoklin sphenoidisch (LA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 794). F: 90—91° (LA., HERRMANN, *B.* **41**, 967; LA., *A.* **364**, 267), 93° (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* **38**, 1295), 94° (LA., *B.* **27**, 77). D^{16}: 1,344 (LA.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N+C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Benzol). Triklin(?) (P., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 778). F: 128—129° (P., P.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (P., P.). $[\alpha]_D^{19}$: +45,7° (Wasser; c = 2) (P., P.).

N-Äthyl-d-tetrahydrochinaldin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von d-Tetrahydrochinaldin mit Äthyljodid und Kalilauge (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* **38**, 1295). — Kp: 256° (korr.). D_4^{20}: 0,9942. $[\alpha]_D^{20}$: +12,1°.

N-Äthyl-N-benzyl-d-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{19}H_{25}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{19}H_{24}N\cdot I$. *B.* Aus N-Äthyl-d-tetrahydrochinaldin durch Erwärmen mit Benzyljodid (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* **38**, 1295). Orangerote Blättchen (aus Wasser). F: 161°.

N-Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. Krystalle. Monoklin sphenoidisch (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1073; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 799). $D_4^{14,5}$: 1,211 (P., P., *Soc.* **75**, 1082). $[\alpha]_D^{18}$: —247° (Benzol; c = 2); $[\alpha]_D^{17}$: —327,5° (Alkohol; c = 2); Drehung in anderen Lösungsmitteln: P., P., *Soc.* **75**, 1083.

c) ***Linksdrehendes Tetrahydrochinaldin, l-Tetrahydrochinaldin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus dl-Tetrahydrochinaldin durch Spaltung mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure; die freie Base erhält man aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat durch Behandeln mit Natronlauge (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1069). Bei wiederholtem Umkrystallisieren des sauren d-weinsauren Salzes des dl-Tetrahydrochinaldins aus Wasser in der Kälte; das in der Mutterlauge verbleibende l-Tetrahydrochinaldin wird in das saure l-weinsaure Salz übergeführt (LADENBURG, *A.* **364**, 267; LA., HERRMANN, *B.* **41**, 967). — Kp_{59}: 158°; $D_4^{14,5}$: 1,0237; $D_4^{20,4}$: 1,0191; n_D^{21}: 1,5705 (P., P., *Soc.* **75**, 1069, 1113, 1114). Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser (P., P.). $[\alpha]_D^{20}$: —58,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{21,5}$: —64,0° (Alkohol; c = 2,6); $[\alpha]_D^{21}$: —88,6° (Benzol; c = 2,6); Drehung in anderen Lösungsmitteln: P., P., *Soc.* **75**, 1069, 1116. — $C_{10}H_{13}N+HCl+H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch?) (P., P., *Soc.* **75**, 1069; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 793). F: 196,5—197,5° (P., P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Aceton (P., P.). $[\alpha]_D^{18}$: —60,4° (Wasser; c = 2; auf das Hydrat bezogen), —69,9° (Alkohol; c = 2; auf das Hydrat bezogen) (P., P.). — Pikrat $C_{10}H_{13}N+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol) (P., P., *Soc.* **75**, 1072). F: 148—150°. Mäßig löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —33,0° (Alkohol; c = 2). — Salz der d-Weinsäure $C_{10}H_{13}N+C_4H_6O_6+1^1/_2H_2O$. F: 62—63°; $D^{18,5}$: 1,314 (LADENBURG, HERRMANN, *B.* **41**, 967; LA., *A.* **364**, 267). — Salz der l-Weinsäure. F: 90—91° (LA., H.; LA.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N+C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Benzol). F: 137—138° (P., P., *Soc.* **75**, 1085). $[\alpha]_D^{19,1}$: —18,3° (Wasser; c = 2). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N+C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Alkohol). F: 223—225° (P., P., *Soc.* **75**, 1068). Löslich in Eisessig, mäßig löslich in heißem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aceton und Essigester. $[\alpha]_D^{21}$: +41,5° (Alkohol; c = 0,8).

N-Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4\langle{CH_2 - CH_2 \atop N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3}$. *B.* Aus l-Tetrahydrochinaldin durch Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (POPE, PEACHEY, *Soc.* **75**, 1073). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (P., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 799). F: 117,5—118°; $D_4^{14,5}$: 1,2116 (P., P.). Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther und siedendem Wasser (P., P.). $[\alpha]_D^{20-24}$: +251° (Benzol; c = 1—4); $[\alpha]_D^{20}$: +324,6° (Alkohol; c = 2); Drehung in anderen Lösungsmitteln: P., P., *Soc.* **75**, 1077.

4. ***4-Methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-lepidin, Tetrahydrolepidin*** schlechthin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop NH - CH_2}$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-chinolin durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (KNORR, KLOTZ, *B.* **19**, 3300). Aus 4-Methyl-chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (K., K.). — Stechend riechendes Öl. Kp_{740}: 250—253° (korr.).

N-Methyl-tetrahydrolepidin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\langle{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop N(CH_3) - CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von 1.4-Dimethyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3184) mit Natrium und siedendem Alkohol (KNORR, KLOTZ, *B.* **19**, 3302). Aus 1.4-Dimethyl-chinoliniumjodid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (K., K.). — Kp_{757}: 255° (korr.). — Färbt sich an der Luft rasch braun.

5. ***6-Methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-p-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-chinolin durch Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2067) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—180° (DARZENS, *C. r.* **149**, 1003). — Tafeln. F: 38°; Kp_{712}: 262,3° (B., W.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser (B., W.). Das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune, allmählich in Olivgrün übergehende Färbung (B., W.). — Tetrahydro-p-toluchinolin wird durch Mercuriacetat zu 6-Methyl-chinolin oxydiert (TAFEL, *B.* **27**, 825). Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen in Alkohol 5(oder 7)-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 8-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1-Nitroso-8-nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (STOERMER, *B.* **31**, 2538). Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser N-Nitrosotetrahydro-p-toluchinolin (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2068). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylbromid und mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 417; *C.* **1902** II, 86. Geschwindigkeit der Acetylierung mit Eisessig im Rohr bei 210°: CYBULSKI, Ж. **35**, 222; *C.* **1903** II, 43. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 189° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

N-Acetyl-tetrahydro-p-toluchinolin $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_3\langle{CH_2 - CH_2 \atop N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetrahydro-p-toluchinolin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2068). — Kp_{719}: 302—305°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, kaum in Wasser (B., W.). — Liefert bei der Einw. von Acetylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 6-Methyl-1.5(oder 1.7)-diacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 661).

N-Nitroso-tetrahydro-p-toluchinolin $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3\langle{CH_2 - CH_2 \atop N(NO) \cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Tetrahydro-p-toluchinolins und Natriumnitrit in Wasser (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2068). — Monokline, gelbe Krystalle (aus Äther, Ligroin oder Alkohol). F: 65°.

N-Benzoldiazo-tetrahydro-p-toluchinolin $C_{16}H_{17}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3\langle{CH_2 - CH_2 \atop N(N:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetrahydro-p-toluchinolin und Benzoldiazoniumchlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2069). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 74,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N-[4-Sulfo-benzoldiazo]-tetrahydro-p-toluchinolin $C_{16}H_{17}O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3\langle{CH_2 - CH_2 \atop N(N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetrahydro-p-toluchinolin und p-Diazobenzolsulfonsäure in Salzsäure, neben 8-[4-Sulfo-benzolazo]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2073). — $Ba(C_{16}H_{16}O_3N_3S)_2$. Blättchen.

5 (oder 7) - Nitro - 6 - methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Tetrahydro-p-toluchinolin, neben 8-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1-Nitroso-8-nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (STOERMER, *B.* **31**, 2538). — Gelbe Nadeln. F: 67°.

8-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. Entsteht auch aus 1-Nitroso-8-nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Kochen mit Alkohol (STOERMER, *B.* **31**, 2539). — Dunkelrote Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe. F: 103—105°.

1 - Nitroso - 8 - nitro - 6 - methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* s. bei 5 (oder 7)-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Entsteht auch aus 8-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (STOERMER, *B.* **31**, 2538). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 8-Nitro-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

6. ***7-Methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-m-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-chinolin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (CYBULSKI, Ж. **35**, 222; *C.* **1903** II, 43). — Kp: 264° (C.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylbromid und mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 417; *C.* **1902** II, 86. Geschwindigkeit der Acetylierung mit Eisessig im Rohr bei 210°: C.

7. ***8-Methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-o-toluchinolin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (ZIEGLER, *B.* **21**, 866; BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2061). Bei 20—22-stdg. Kochen von o-Toluidin mit 3-Chlor-1-brom-propan (PINCUS, *B.* **25**, 2805). — Scharf riechendes Öl. Kp_{717}: 255—257° (B., W.); Kp: 250—252° (P.), 257° (CYBULSKI, Ж. **35**, 222; *C.* **1903** II, 43). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Wasser (B., W.). — Liefert bei Einw. von Mercuriacetat 8-Methyl-chinolin (TAFEL, *B.* **27**, 825). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Tetrahydro-o-toluchinolin in Alkohol entsteht 1-Nitroso-6-nitro-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (STOERMER, *B.* **31**, 2539). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser N-Nitroso-tetrahydro-o-toluchinolin (B., W., *B.* **24**, 2063; vgl. Z.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylbromid und mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 417; *C.* **1902** II, 86. Geschwindigkeit der Acetylierung mit Eisessig im Rohr bei 210°: C. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (B., W.). F: 214° (B., W.), 210° (P.). Leicht löslich in Wasser, heißem Chloroform und siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (B., W.). — Das Chloroplatinat schmilzt bei 212°, das Pikrat bei 168° (P.).

N-Methyl-tetrahydro-o-toluchinolin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.8-Dimethyl-chinoliniumjodid durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (FREUND, *B.* **37**, 22). — Kp: 238—240° (unkorr.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 223°. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Tafeln (aus Alkohol). F: 160°.

N-Acetyl-tetrahydro-o-toluchinolin $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Tetrahydro-o-toluchinolin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2062). — Prismen. F: 53—54°; Kp_{718}: 297—299° (B., W.). — Liefert bei der Einw. von Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Acetyl-8-methyl-Bz-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 662).

N-Nitroso-tetrahydro-o-toluchinolin $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Tetrahydro-o-toluchinolins und Natriumnitrit in Wasser (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2063; vgl. ZIEGLER, *B.* **21**, 866). — Monokline (?) Prismen (aus Alkohol). F: 51° (B., W.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., W.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Salzsäure 6-Nitroso-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3183) (Z.).

6-Brom-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-8-methyl-chinolin durch Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (ALT, *A.* **252**, 326). — $C_{10}H_{12}NBr + HCl$. Nadeln. F: 225° (Zers.).

1-Nitroso-6-brom-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{11}ON_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(NO)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 6-Brom-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Kaliumnitrit in Schwefelsäure (ALT, *A.* **252**, 327). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°.

6-Nitroso-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{12}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oximino-8-methyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin, Formel II (Syst. No. 3183).

6-Nitro-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Formel III. *B.* Aus 1-Nitroso-6-nitro-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Salzsäure (STOERMER, *B.* **31**, 2539). — Dunkelgelbe Krystalle. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Nitroso-6-nitro-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)\langle{}^{CH_2-CH_2}_{N(NO)\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Tetrahydro-o-toluchinolin in Alkohol (STOERMER, *B.* **31**, 2539). — Hellgelbe Nädelchen. F: 100—102°. Leicht löslich in Alkohol + Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

8. ***1-Methyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot NH}$.

1.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-isochinolin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1759). — Kp_{20}: 121—125°.

1.2.2-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Methyljodid (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1759). Blättchen (aus Alkohol).

9. ***3-Methyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH_2\cdot NH}$. *B.* Aus 1-Chlor-4-oxy-3-methyl-isochinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 200° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 992). — Kp_{751}: 236—237°. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

N-Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH_2\cdot N\cdot NO}$. *B.* Aus 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 992). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 77—78°.

10. ***2.2-Dimethyl-indoldihydrid, 2.2-Dimethyl-dihydroindol, 2.2-Dimethyl-indolin, α.α-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle C(CH_3)_2$ [1]. *B.* Beim Kochen von 2-Isopropylamino-benzylalkohol (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* **25**, 2977). — Schwach terpentinartig riechendes Öl. Kp: 210° (unkorr.). Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

[1] Konnte nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN (*B.* **49** [1916], 2613 Anm. 3) nicht erhalten werden.

11. ***2.3-Dimethyl-indol-dihydrid-(2.3), 2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.3-Dimethyl-indolin, α.β-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N$ = $C_6H_4<\frac{CH(CH_3)}{NH}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dimethyl-indol mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoh. Lösung (STECHE, *A.* **242**, 371). Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.3-Dimethyl-indol in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleielektroden bei 60° (CARRASCO, *G.* **38** II, 304). — Kp_{750}: 229—231° (ST.). — Liefert bei der Oxydation mit Silbersulfat 2.3-Dimethyl-indol (C.). — Oxalat $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (C.).

1.1.2.3-Tetramethyl-indoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $C_6H_4<\frac{CH(CH_3)}{N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-indol durch wiederholtes Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 321). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 170—171° (Zers.).

12. ***3.3-Dimethyl-indoldihydrid, 3.3-Dimethyl-dihydroindol, 3.3-Dimethyl-indolin, β.β-Dimethyl-indolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{NH}>CH_2$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-indolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Ammoniumjodid auf 215—230° (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2470; *G.* **27** I, 346). Aus trimerem 3.3-Dimethyl-indolenin (S. 321) durch Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol (BRUNNER, *M.* **18**, 115, 116; vgl. B., *M.* **16**, 864). In geringer Menge aus 2-Oxo-3.3-dimethyl-indolin durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (B., *M.* **18**, 114). — Nadeln von mentholähnlichem Geruch (aus Petroläther). F: 34—35°; Kp_{742}: 226—228° (korr.) (B., *M.* **18**, 117). Verflüchtigt sich langsam bei Zimmertemperatur; zerfließt in organischen Lösungsmitteln (B., *M.* **18**, 116). — Bei der Destillation des Hydrochlorids mit Zinkstaub erhält man 2.3-Dimethyl-indol und eine Base, deren Pikrat bei 191—192° schmilzt (C., P.). Bei der Einw. von Bromwasser erhält man 5.7-Dibrom-3.3-dimethyl-oxindol (B., *M.* **18**, 120); B. und Mitarbeiter, *M.* **58** [1931], 375). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure 1-Nitroso-3.3-dimethyl-indolin und ein bei 192° schmelzendes Nitroderivat der Nitrosoverbindung (B., *M.* **18**, 119). — Hydrochlorid. Blättchen. Färbt sich oberhalb 100° gelb; F: 172° (B., *M.* **18**, 117). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: ca. 217° (Zers.) (C., P.). — Saures Salz der Oxalsäure $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 139° (B., *M.* **18**, 118).

1.3.3-Trimethyl-indolin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)}>CH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1.3.3-Trimethyl-indoleniniumhydroxyd (S. 321) (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2470) oder 2-Methoxy-1.3.3-trimethyl-indolin (Syst. No. 3112) (P., *G.* **27** I, 479) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150°. — Kp: 224—227° (C., P.). — Hydrochlorid. F: ca. 175°; zerfließlich; sublimierbar (C., P.). — $C_{11}H_{15}N + HI$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 184—185° (C., P.).

1.1.3.3-Tetramethyl-indoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)_2(OH)}>CH_2$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-indolin und Methyljodid (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2470). — Blättchen (aus Methanol + Essigester). Sublimiert bei 204—205°, ohne zu schmelzen.

1-Nitroso-3.3-dimethyl-indolin $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{N(NO)}>CH_2$. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-indolin durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (BRUNNER, *M.* **18**, 119). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 66°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure ein bei 192° schmelzendes Nitroderivat.

13. ***1-Äthyl-isoindol-dihydrid-(1.3), 1-Äthyl-1.3-dihydro-isoindol, 1-Äthyl-isoindolin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\frac{CH_2}{CH(C_2H_5)}>NH$. *B.* Durch Behandlung von 4-Chlor-1-äthyl-phthalazin mit Zinn und rauchender Salzsäure in der Wärme (DAUBE, *B.* **38**, 208). — Kp_{760}: 327—329°. Löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

14. ***Base*** $C_{10}H_{13}N$ ***aus faulendem Ochsenfibrin.*** Vgl. darüber GUARESCHI, *G.* **17**, 503.

5. Stammkerne $C_{11}H_{15}N$.

1. ***α-Phenyl-pentamethylenimin, 2-Phenyl-piperidin, α-Phenyl-piperidin*** $C_{11}H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **41**, 2013). — Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt bei 60—61° zu einer trüben Flüssigkeit; spaltet bei weiterem Erhitzen Wasser ab. Die wasserfreie Base ist ein Öl. Kp_{767}: 255—255,5° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in viel Wasser mit alkal. Reaktion. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 196—197°. — $C_{11}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Stäbchen. F: 159—160°. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Platten. Zersetzt sich bei ca. 197°. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). F: 115° bis 117°.

2. ***γ-Phenyl-pentamethylenimin, 4-Phenyl-piperidin, γ-Phenyl-piperidin*** $C_{11}H_{15}N = \frac{H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{H_2C\text{---}NH\text{---}CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Phenyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (BALLY, *B.* **20**, 2590). — F: 57,5—58°. Kp_{727}: 255—257°. Zieht Kohlendioxyd an der Luft an. Ist fast unlöslich in Wasser. Gibt mit Pikrinsäure keine Fällung. — Hydrochlorid. Nadeln. — Chloroplatinat. Orangefarbene Blättchen. F: 204—207°.

3. ***α-p-Tolyl-tetramethylenimin, 2-p-Tolyl-pyrrolidin, α-p-Tolyl-pyrrolidin*** $C_{11}H_{15}N = \frac{H_2C\text{---}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. Über eine Verbindung $C_{11}H_{15}N$, der von KATZENELLENBOGEN (*B.* **34** 3837, 3839) diese Konstitution zuerteilt worden ist, s. bei 3-p-Tolyl-pyridazin (Syst. No. 3485); vgl. hierzu auch STARR, BULBROOK, HIXON, *Am. Soc.* **54**, 3973.

4. ***2-Äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Äthyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (REHER, *B.* **19**, 2998). — Flüssigkeit. Kp: 259° bis 263°. — Mit Kaliumnitrit liefert das salzsaure Salz eine krystallinische Nitrosoverbindung. Die Salzlösungen geben mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\text{---}CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin mit Zinn und 20%iger Salzsäure bei Siedetemperatur (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1108, 1113). — Kp_{751}: 265—267° (korr.). n_D^{18}: 1,5602. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 207°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrobromid. Krystalle. F: 196°. Wird langsam rötlich. — $C_{12}H_{17}N + HI$. Würfel (aus Alkohol + Äther). F: 193°. Wird am Licht schnell gelb.

5. ***2.2-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\right.$.

1.2.2-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\text{---}CH_2\\ N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Reduktion von 1.2.2-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin mit Zinn und 20%iger Salzsäure bei Siedetemperatur (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1112). — Kp_{745}: 269—270° (korr.). n_D^{18}: 1,5823; n_D^{77}: 1,5783. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 178°.

6. ***2.3-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin***[1]) $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 2,3-Dimethyl-chinolin mit Natrium in Alkohol (FERRATINI, *G.* **23** II, 112; *B.* **26**, 1811). — Kp_{758}: 254—255°. — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° 1-Nitroso-6-nitro-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

---

[1]) Ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von PLANT, ROSSER (*Soc.* **1929**, 1863, 1866) als Gemisch einer cis- und trans-Form erkannt worden.

1.1.2.3 - Tetramethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\text{———}CH\cdot CH_3\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 4—5 Tln. Methyljodid auf dem Wasserbad (FERRATINI, *G.* **23** II, 113; *B.* **26**, 1811). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 146—147°. Löslich in Alkohol.

1-Nitroso-6-nitro-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (FERRATINI, *G.* **23** II, 112; *B.* **26**, 1811). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 111°. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

$O_2N\cdot$; CH_2 ; $CH\cdot CH_3$; N ; $CH\cdot CH_3$; NO

7. ***2.4-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** [1]) $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ NH\text{———}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin und Natrium in Alkohol (FERRATINI, *G.* **23** II, 122; *B.* **26**, 1814; vgl. E. FISCHER, MEYER, *B.* **23**, 2633). — Öl. Kp_{757}: 254—256° (FE.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (E. FI., M.). — Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat in Wasser auf 150° 2.4-Dimethyl-chinolin (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2466; *G.* **27** I, 72). Mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure entsteht bei 0° 1-Nitroso-6-nitro-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (FE.). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Täfelchen (aus Alkohol + Äther). F: 228—230° (FE.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 198—199° (Zers.) (FE.).

1.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ N(CH_3)\text{—}CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und überschüssigem Methyljodid bei 100° (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2468; P., *G.* **27** I, 340). — Öl. Kp_{758}: ca. 250°. — Gibt mit salpetriger Säure Orangefärbung. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 126—127°.

1.1.2.4 - Tetramethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\text{——}CH_2\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid in Methanol auf 100° (E. FISCHER, MEYER, *B.* **23**, 2633). Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (Zers.).

1-Nitroso-6-nitro-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (FERRATINI, *G.* **23** II, 123; *B.* **26**, 1814). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 92—92,5°. Unlöslich in Wasser.

CH_3 ; $O_2N\cdot$; CH ; CH_2 ; N ; $CH\cdot CH_3$; NO

8. ***2.6-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot$; CH_2 ; CH_2 ; NH ; $CH\cdot CH_3$

a) ***Rechtsdrehendes 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, d-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_3\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Spaltung von dl-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (POPE, RICH, *Soc.* **75**, 1093) oder α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure (P., BECK, *Soc.* **91**, 459). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 795). F: 52—53°; $[\alpha]_D^{18}$: +80,7° (Benzol; c = 1,9) (P., R.). — $C_{11}H_{15}N + HCl + H_2O$. Krystallinisches Pulver (aus feuchtem Aceton); Krystalle (aus Salzsäure). Rhombisch bisphenoidisch (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 795). F: 194—196° (P., R.). Drehung des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_D^{18}$: +70,3° (Wasser; c = 2) (P., R.). — α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Äthylacetat). F: 170—172°; $[\alpha]_D$: +94,3° (Wasser; c = 1,3); leicht löslich in Alkohol und feuchtem Aceton, kaum in Wasser und Äthylacetat (P., B.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsaures Salz. Nadeln (aus Äthylacetat oder Aceton). Monoklin sphenoidisch (P., R.). F: 194—196°; leicht löslich in Wasser, kaum in Äthylacetat und Aceton (P., R.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist das 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin von FERRATINI als Gemisch von 4 stereoisomeren Formen, von denen je zwei enantiostereoisomer sind, erkannt worden (THOMAS, *Soc.* **101**, 725).

b) ***Linksdrehendes 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, l-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* s. bei der d-Base. — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (POPE, RICH, *Soc.* **75**, 1095; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 795). F: 52—53°; $[\alpha]_D^{21}$: —80,9° (Benzol; c = 2); $[\alpha]_D^{19}$: —59,1° (Aceton; c = 2,1), —67,6° (Alkohol; c = 2,2), —78,8° (Chloroform; c = 2); verflüchtigt sich an der Luft; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (P., R.). — $C_{11}H_{15}N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). Rhombisch bisphenoidisch (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 795). F: 194—196° (wasserfrei). Drehung des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_D^{19}$: —70,6° (Wasser; c = 1,9). — α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 171—172° (POPE, BECK, *Soc.* **91**, 459). $[\alpha]_D$: +34,8° (Wasser; c = 1). Leicht löslich in Wasser. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äthylacetat + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 796). F: 195—196°. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aceton und Äthylacetat.

1-Benzoyl-l-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Schütteln von l-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in warmer Natronlauge (POPE, RICH, *Soc.* **75**, 1100). — Nadeln (aus Aceton). F: 100—101°. $[\alpha]_D^{18}$: +229° (Benzol; c = 2). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Äthylacetat.

c) ***Inaktives 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, dl-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2471). — Krystalle (aus Petroläther). Krystallographisches: POPE, RICH, *Soc.* **75**, 1102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 779. F: 31—32° (P., R.). Kp: 267° (D., v. M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (D., v. M.). Die wäßr. Salz-Lösungen geben mit Eisenchlorid eine rote Färbung (D., v. M.). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 795). F: 180—183°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; kaum löslich in siedendem Aceton (P., R.).

1-Benzoyl-dl-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von dl-2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (P., R., *Soc.* **75**, 1104). — Nadeln (aus Aceton). Monoklin (P., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 800). F: 103—105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äthylacetat in der Siedehitze.

9. ***2.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.8-Dimethyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2469). Neben 2.5-Diamino-toluol bei der Reduktion von cis- oder trans-α.γ-Bis-o-tolylnitrosamino-α-butylen (Bd. XII, S. 832) mit Zinn und Salzsäure (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3464). — Flüssigkeit. Kp: 260° bis 262° (D., v. M.). Die wäßr. Lösung der Salze gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (D., v. M.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure (D., v. M.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln (D., v. M.).

(Formel: Ring mit CH_2, CH_2, NH, $CH\cdot CH_3$, CH_3)

1.2.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\text{—}CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2470). — Flüssigkeit. Kp: 242—245°.

10. ***3.4-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3\\ NH\text{———}CH_2\end{smallmatrix}$.

1.1.3.4-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\text{——}CH\cdot CH_3\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Man reduziert 3.4-Dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid in Methanol auf 100° (E. FISCHER, MEYER, *B.* **23**, 2634). Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (Zers.).

11. ***5.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5.8-Dimethyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (BEREND, *B.* **18**, 3165). — Kp: 271°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol), Täfelchen (aus Wasser).

12. ***6.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6.8-Dimethyl-chinolin mit Zinn und 38%iger Salzsäure (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2074). — Öl. Kp_{720}: 272—273°. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in Wasser 1-Nitroso-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Mit Benzoldiazoniumchlorid in Wasser entsteht 1-Benzoldiazo-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die beim Erwärmen in Gelbbraun umschlägt. Beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure tritt eine grünbraune Färbung auf. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Prismen (aus Salzsäure). Rhombisch bipyramidal (B., W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 786). F: 212°.

1-Acetyl-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2076). — Zähflüssiges Öl. Kp_{719}: 313,5°.

1-Nitroso-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\text{—}CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid und Natriumnitrit in Wasser (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2076). — Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

1-Benzoldiazo-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{19}N_3 = (CH_3)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2\text{————}CH_2\\N(N:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2076). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 88—89°.

13. ***1-Äthyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_2H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}$.

2-Methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-1-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin mit Zinn und Salzsäure (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1760). — Öl. Kp_{30}: 135°.

2.2-Dimethyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH(C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH\end{smallmatrix}$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit überschüssigem Methyljodid (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1760). Säulen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 159—160°.

14. ***3-Isopropyl-indol-dihydrid-(2.3), 3-Isopropyl-2.3-dihydro-indol, 3-Isopropyl-indolin, β-Isopropyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH[CH(CH_3)_2]\\NH\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Isopropyl-indol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in alkoh. Lösung (TRENKLER, *A.* **248**, 108). — Öl. Kp: ca. 260°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, leicht in verd. Mineralsäuren. Die alkoh. Lösung färbt den Fichtenspan gelb.

15. ***2.3.3-Trimethyl-indoldihydrid, 2.3.3-Trimethyl-dihydroindol, 2.3.3-Trimethyl-indolin, α.β.β-Trimethyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Aktives 2.3.3-Trimethyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus inaktivem 2.3.3-Trimethyl-indolin mit Hilfe von d-Weinsäure (PICCININI, *G.* **28 II**, 59;

R. A. L. [5] 7 I, 363). — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 203° bis 204°. $[\alpha]_D^{20,3}$: —15,6° (Wasser; c = 4,4). — d-Tartrat. Prismen (aus Wasser + wenig Weinsäure). F: 85—86°.

b) ***Inaktives 2.3.3-Trimethyl-indolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{NH}>CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und rotem Phosphor auf 200—230° (FERRATINI, *G.* **23** II, 115; vgl. PLANCHER, *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 372). Bei der Reduktion von 2.3.3-Trimethyl-indolenin mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (PL., BETTINELLI, *G.* **29** I, 119). Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240—250° (ZATTI, F., *G.* **21** II, 318). — Flüssigkeit. Kp_{753}: 234—235° (F., *G.* **23** II, 115). — Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat-Lösung harzartige Produkte (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2466; *G.* **27** I, 335). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 2.3.3-Trimethyl-indolenin (PL.). Bei der Destillation des Hydrochlorids über Zinkstaub entstehen 2.3-Dimethyl-indol und 2.4-Dimethyl-chinolin (F.; C., PI.). Mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° entsteht 1-Nitroso-5-nitro-2.3.3-trimethyl-indolin (F., *G.* **22** II, 421). — Nach Verfütterung an Hunde oder Kaninchen gibt der Harn der Tiere auf Zusatz von rauchender Salzsäure eine rote Färbung (BENEDICENTI, *H.* **53**, 182). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 198° bis 199°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (F.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen und ist bei 192—195° geschmolzen (Z., F.).

1.2.3.3-Tetramethyl-indolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(CH_3)}>CH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 612; *G.* **31** I, 181; PLANCHER, *B.* **31**, 1488; *G.* **28** I, 402. — *B.* Beim Kochen von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin mit Zinn und 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 356; FI., MEYER, *B.* **23**, 2630). Aus 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid bei der Destillation mit Zinkstaub (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 313) oder (neben Methyljodid und 1.2.3-Trimethyl-indol) bei der Vakuumdestillation (CIAMICIAN, BOERIS, *B.* **29**, 2472; *G.* **27** I, 77). — Flüssigkeit. Hat brennenden Geschmack und riecht chinolinähnlich (FI., ST.). Kp_{749}: 239° (korr.) (FI., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (FI., ST.). — Alkalische Permanganat-Lösung oder Chromschwefelsäure oxydiert zu 1.3.3-Trimethyl-oxindol (CI., PICCININI, *B.* **29**, 2467). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200—230° 2.3.3-Trimethyl-indolin (FERRATINI, *G.* **23** II, 115). Gibt mit Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure 5-Nitroso-1.2.3.3-tetramethyl-indolin (Z., FE.). Durch Erwärmen mit Benzotrichlorid und wenig Zinkchlorid (FI., ST.) oder mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in Alkohol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (Z., FE.) erhält man malachitgrünartige Farbstoffe. Liefert in salzsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid bei 0° 5-Benzolazo-1.2.3.3-tetramethyl-indolin (Syst. No. 3448) (Z., FE.). — Gibt mit Eisenchlorid in Salzsäure einen braunroten, amorphen Niederschlag (FI., ST.). — Die Salze sind meist in Wasser löslich (FI., ST.). — Hydrochlorid. Krystalle (FI., ST.). — $C_{12}H_{17}N + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 198° (FE., *G.* **22** II, 418). — Sulfat. Blättchen (aus Alkohol + Äther) (FI., ST.). — Chloroplatinat. Hellgelber Niederschlag, der sich in hellrote Krystalle verwandelt. Schwer löslich in Wasser (FI., ST.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Krystallographisches: CI., Z., *B.* **22**, 1981; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 547 Anm. 1. F: 161—162° (unkorr.) (FI., ST.), 163—164° (CI., Z.).

1.1.2.3.3-Pentamethyl-indoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 357; FI., MEYER, *B.* **23**, 2630; CIAMICIAN, BOERIS, *B.* **29**, 2472; *G.* **27** I, 80). Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich unter Zersetzung bei 250—251° (FI., M.; vgl. C., B.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (FI., ST.). Liefert bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (FERRATINI, *G.* **22** II, 419). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: ca. 208° (Zers.) (C., B.).

5-Nitroso-1.2.3.3-tetramethyl-indolin $C_{12}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin und Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 322). — Dunkelgrünes Öl. — Pikrat $C_{12}H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 141—142° (Zers.).

ON· [Benzolring] —C(CH₃)₂ / N(CH₃)—CH·CH₃

1-Nitroso-5-nitro-2.3.3-trimethyl-indolin $C_{11}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.3-Trimethyl-indolin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (FERRATINI, *G.* **22** II, 421). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 154—155° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

O₂N· [Benzolring] —C(CH₃)₂ / N(NO)—CH·CH₃

16. ***1-Propyl-isoindol-dihydrid-(1.3), 1-Propyl-1.3-dihydro-isoindol, 1-Propyl-isoindolin*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>NH$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-propyl-phthalazin (Syst. No. 3483) mit Zink und Salzsäure (BROMBERG, *B.* **29**, 1438). — Öl. Zersetzt sich an der Luft. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser, Essigester oder Chloroform + Petroläther). F: 203°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Gibt mit Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumferrocyanid und Pikrinsäure Fällungen.

6. Stammkerne $C_{12}H_{17}N$.

1. ***α-Phenyl-hexamethylenimin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CH\cdot C_6H_5\\ \llcorner NH \lrcorner\end{smallmatrix}$. *B.* Aus salzsaurem ε-Amino-caprophenon (Bd. XIV, S. 69) beim Behandeln mit Natrium und Alkohol (GABRIEL, *B.* **42**, 1268). — Öl vom Geruch der aliphatischen Amine. Kp_{753}: 276—278°. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Bildet ein öliges Nitrosamin. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205—206°. — $C_{12}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 166°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 197° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 154°.

N-Benzolsulfonyl-α-phenyl-hexamethylenimin $C_{18}H_{21}O_2NS = \begin{smallmatrix}H_2C—[CH_2]_4—CH\cdot C_6H_5\\ \llcorner N(SO_2\cdot C_6H_5) \lrcorner\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von salzsaurem α-Phenyl-hexamethylenimin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (GABRIEL, *B.* **42**, 1268). — Tafeln (aus Alkohol). F: 81—82°.

2. ***α-Benzyl-pentamethylenimin, 2-Benzyl-piperidin, α-Benzyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Benzyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 508; *C.* **1902** II, 597). — Nadeln. F: 32°; Kp: 267° bis 268°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (T.). — $C_{12}H_{17}N + HCl$. F: 137 (T.). — $C_{12}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 168—170° (T.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 210° (Zers.) (T.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol oder Aceton). F: 156—157° (T.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{12}H_{17}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FEDOROW, *C.* **1905** II, 407; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 704).

3. ***β-Benzyl-pentamethylenimin, 3-Benzyl-piperidin, β-Benzyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Benzyl-pyridin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **36**, 2713). In geringer Menge beim Kochen von 3-Benzyl-piperidon-(2) (Syst. No. 3183) mit Natrium und Amylalkohol (ASCHAN, *B.* **24**, 2448). — Öl von schwachem Piperidin-Geruch. Kp: 278—279°; unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther; zieht an der Luft Kohlendioxyd an (T.). — Chloroaurat. Gelbes Pulver. F: 138—140°; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Äther (A.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Ockerbraunes Krystallpulver. F: 191—192° (Zers.) (T.). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (A.).

4. ***γ-Benzyl-pentamethylenimin, 4-Benzyl-piperidin, γ-Benzyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ H_2C—NH—CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Benzyl-pyridin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 511; *C.* **1902** II, 597). — Schwach piperidinähnlich riechende Flüssigkeit; erstarrt in Kältemischung krystallinisch; F: 6—7°; Kp: 279°; D_0^{20}: 0,9972 (T.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther; zieht an der Luft Kohlendioxyd an (T.). — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Schuppen. F: 172—173° (T.). — $C_{12}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Platten. F: 145—146° (T.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Platten (aus Wasser). Rhombisch(?) (FEDOROW, *Z. Kr.* **46**, 213). F: 197° (T.). — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 184° (T.).

5. ***α-Methyl-α'-phenyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, α-Methyl-α'-phenyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome existieren 2 inaktive Diastereoisomere, von denen

das eine (dessen Hydrochlorid in Aceton schwer löslich ist) schlechthin 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, das andere Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin] genannt wird. Jedes der beiden Diastereoisomeren läßt sich in die entsprechenden enantiostereoisomeren Komponenten spalten.

a) ***2-Methyl-6-phenyl-piperidin.***

α) ***Inaktives 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. Sterisch noch nicht völlig einheitlich (MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 423). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1729; SCH., MÜLLER, *B.* **33**, 2842); man trennt von gleichzeitig entstandenem Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin] (S. 298) durch Extraktion der salzsauren Salze mit siedendem Aceton (SCH., MÜ.). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 248—249° (SCH., MÜ.), 249—250° (SCH., WASSERMANN, *B.* **40**, 687). n_D: 1,526; läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die Antipoden spalten (SCH., MÜ.). — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 730). Schmelzpunkt der sterisch reinen Verbindung: 225° (MEI., ST., TH.). Schwer löslich in Aceton (MEI., ST., TH.; vgl. SCH., MÜ.). — $C_{12}H_{17}N + HBr$. Blättchen. F: 180—181° (SCH., MÜ.). — $C_{12}H_{17}N + HI$. Tafeln. Monoklin prismatisch (GEI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 730). F: 229—230° (SCH., MÜ.). — $C_{12}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 167—168° (SCH., MÜ.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 208—209° (SCH., MÜ.).

β) ***Rechtsdrehendes 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, d-2-Methyl-6-phenyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Eine konzentrierte wäßrige Lösung von dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin scheidet auf Zusatz von d-Weinsäure das d-weinsaure Salz des l-2-Methyl-6-phenyl-piperidins ab; aus der Mutterlauge erhält man durch Abscheidung der Base, Destillation und Zusatz von l-Weinsäure das l-weinsaure Salz des d-2-Methyl-6-phenyl-piperidins (SCHOLTZ, MÜLLER, *B.* **33**, 2845). — Flüssigkeit. Kp: 247—248°; D^{20}: 0,9497; $[\alpha]_D$: +44,8° (SCH., MÜ.); $[\alpha]_D$: +45,0° (SCH., WASSERMANN, *B.* **40**, 687). — Saures Salz der l-Weinsäure $C_{12}H_{17}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 622; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 731). Schmilzt bei 100° im Krystallwasser (SCH., MÜ.).

1-Äthyl-d-2-methyl-6-phenyl-piperidin $C_{14}H_{21}N = \begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus d-2-Methyl-6-phenyl-piperidin beim Kochen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 689). — Flüssigkeit. Kp: 257°. D^{20}: 0,9517. $[\alpha]_D^{15}$: +64,1°. Gibt mit Benzyljodid 1-Äthyl-1-benzyl-d-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumjodid in 2 diastereoisomeren Formen.

1-Äthyl-1-benzyl-d-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{21}H_{29}ON = \begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. Das Hinzukommen eines asymmetrischen Stickstoffatoms zu den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen führt hier zum Auftreten von 2 (aktiven) Diastereoisomeren, die als α-Form und β-Form unterschieden werden. — Jodid $C_{21}H_{28}N\cdot I$. *B.* Ein Gemisch beider Formen wird durch mehrtägiges Stehenlassen von 1-Äthyl-d-2-methyl-6-phenyl-piperidin mit Benzyljodid erhalten; man trennt durch Behandeln mit Chloroform, worin die α-Form schwerer löslich ist (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 689).

α-Form. Krystalle (aus Wasser). F: 184°; $[\alpha]_D^{15}$: +7,4° (Methanol; c = 7).

β-Form. Krystalle (aus Methanol). F: 205°; $[\alpha]_D^{15}$: +11° (Methanol; c = 7).

γ) ***Linksdrehendes 2-Methyl-6-phenyl-piperidin, l-2-Methyl-6-phenyl-piperidin*** $C_{12}H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* s. o. bei rechtsdrehendem 2-Methyl-6-phenyl-piperidin. — Flüssigkeit. Kp: 247—248°; D^{20}: 0,9486 (SCHOLTZ, MÜLLER, *B.* **33**, 2845). $[\alpha]_D$: —46,1° (SCH., WASSERMANN, *B.* **40**, 687). — Saures Salz der d-Weinsäure $C_{12}H_{17}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (GEIPEL, *Z. Kr.* **35**, 621; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 731). Schmilzt bei 100° im Krystallwasser (SCH., M.).

1-Äthyl-l-2-methyl-6-phenyl-piperidin $C_{14}H_{21}N = \begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus l-2-Methyl-6-phenyl-piperidin beim Kochen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd

(SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 687). — Schwach piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 258°; Kp_{12}: 131°. D_4^{20}: 0,9519. $[\alpha]_D$: —64,5°. Gibt mit Benzyljodid 1-Äthyl-1-benzyl-1-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumjodid in 2 diastereoisomeren Formen.

1-Äthyl-1-benzyl-1-2-methyl-6-phenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{21}H_{29}ON$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 & \text{———} & CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC & \cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot & & & CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{21}H_{28}N\cdot I$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen durch mehrtägiges Stehenlassen von 1-Äthyl-1-2-methyl-6-phenyl-piperidin mit Benzyljodid; man trennt mit Chloroform + Äther, worin die α-Form schwerer löslich ist (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 688).

α-Form. Krystalle (aus ca. 10%igem Alkohol). F: 184°; $[\alpha]_D^{16}$: —7,4° (Methanol; c = 7).

β-Form. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 205°; $[\alpha]_D^{16}$: —11° (Methanol; c = 7).

b) ***Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin].***

α) ***Inaktives Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin], dl-Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin]*** $C_{12}H_{17}N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. bei inakt. 2-Methyl-6-phenyl-piperidin (S. 297). — Coniinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 254—258°; n_D: 1,534 (SCHOLTZ, MÜLLER, *B.* **33**, 2843). — Läßt sich mit d-Campher-β-sulfonsäure in die optischen Komponenten spalten. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 170—171°. — Hydrobromid. Blättchen. F: 182—183°. — Hydrojodid. Nadeln. F: 172—173°. — $C_{12}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: 120—121°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 195—196°.

β) ***Rechtsdrehendes Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin], d-Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin]*** $C_{12}H_{17}N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Eine konzentrierte wäßrige Lösung der inakt. Base scheidet auf Zusatz von d-Campher-β-sulfonsäure das Salz der rechtsdrehenden Form ab (SCHOLTZ, MÜLLER, *B.* **33**, 2846). — Flüssigkeit. Kp: 254—256°. $[\alpha]_D$: +0,9°. — Salz der d-Campher-β-sulfonsäure. F: 187—188°.

γ) ***Linksdrehendes Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin], l-Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin]*** $C_{12}H_{17}N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus den Mutterlaugen des d-Campher-β-sulfonats der rechtsdrehenden Form (SCHOLTZ, MÜLLER, *B.* **33**, 2846). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D$: —0,7°.

6. ***2-Propyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2-Propyl-chinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (TONELLA, *R.* **16**, 362). — Flüssigkeit. Kp_{746}: 258°. D^{17}: 0,959. $n_D^{11,5}$: 1,5673. — Gibt eine N-Nitrosoverbindung. — Physiologisches Verhalten: T.

7. ***2-Methyl-2-äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$.

1.2-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Reduktion von 1.2-Dimethyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin mit Zinn und 20%iger Salzsäure (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1111). — Kp_{752}: 278° bis 284°. n_D^{16}: 1,5565. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln. F: 208°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen. F: 138°.

8. ***3-Methyl-2-äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ NH\cdot CH\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-2-äthyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1716). Als Nebenprodukt bei der Kondensation von Anilin mit Propionaldehyd durch konz. Salzsäure (D., v. M.). — Flüssigkeit. Kp_{718}: 260—262°. — Mit salpetriger Säure entsteht eine gelbrote Nitrosoverbindung. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

9. ***2.6.8-Trimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (PANAJOTOW, *B.* **20**, 34). — Flüssig. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen.

CH₃·C₆H₂(CH₃)<CH₂·CH₂ / NH·CH·CH₃ (Formel)

10. ***5.6.8-Trimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5.6.8-Trimethyl-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure (WIKANDER, *B.* **33**, 648). — Dickflüssiges, stark riechendes Öl, das in der Kältemischung erstarrt. Kp: 287—290°. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: ca. 238° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

11. ***3.3-Dimethyl-2-äthyl-indoldihydrid, 3.3-Dimethyl-2-äthyl-dihydro-indol, 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolin, β.β-Dimethyl-α-äthyl-indolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ NH}>CH\cdot C_2H_5$.

1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indolin $C_{13}H_{19}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)}>CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (PLANCHER, BONAVIA, *G.* **32** II, 439; vgl. PICCININI, *G.* **28** I, 193). — Öl. Kp_{21}: 141° (PL., B.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°; schwer löslich in kaltem Alkohol (PL., B.).

1.1.3.3-Tetramethyl-2-äthyl-indoliniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{14}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolin und Methyljodid im Rohr bei 100° (PICCININI, *G.* **28** I, 194). Prismen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

12. ***2.4.7.8-Tetramethyl-indolenin-dihydrid-(x.x), 2.4.7.8-Tetramethyl-x.x-dihydro-indolenin*** $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 453. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von 2.5-Dimethyl-pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure (ZANETTI, CIMATTI, *B.* **30**, 1588) oder Zinkstaub und Salzsäure (PLANCHER, TORNANI, *G.* **35** I, 462). — Nadeln (aus Petroläther), die sich beim Aufbewahren röten. F: 74—75°; flüchtig mit Wasserdampf (Z., C.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 242—244°; sehr leicht löslich (Z., C.). — $C_{12}H_{17}N + HI$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270° (PL., *B.* **35**, 2606). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 241° bis 242° (Z., C.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: gegen 200° (Z., C.).

(HC=C(CH₃)—C=CH / HC=C(CH₃)—C(CH₃)—N=C·CH₃)H₂ (Formel)

13. ***1-Isobutyl-isoindol-dihydrid-(1.3), 1-Isobutyl-1.3-dihydro-isoindol, 1-Isobutyl-isoindolin*** $C_{12}H_{17}N = C_6H_4<\substack{CH_2 \\ CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}>NH$. *B.* Entsteht aus 1-Isobutyl-4-chlor-phthalazin (Syst. No. 3484) beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure (BROMBERG, *B.* **29**, 1441) sowie beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (WÖLBLING, *B.* **38**, 3928). — Farbloses Öl. Zersetzt sich an der Luft rasch unter Rotviolettfärbung (B.). — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle; zersetzt sich oberhalb 170° (B.).

7. Stammkerne $C_{13}H_{19}N$.

1. ***2-β-Phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[α-piperidyl]-äthan, α-Stilbazolin*** $C_{13}H_{19}N$. Die vom Namen „α-Stilbazolin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

H₂C·CH₂·CH₂ (5 4 3) / H₂C·NH·CH·CH₂·CH₂·C₆H₅ (6 1 2; 1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′) (Schema)

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form mit Hilfe des sauren l-weinsauren Salzes (LADENBURG, *B.* **37**, 3688). — Flüssig. D: 0,9699; $[\alpha]_D^{18}$: +12,16° (L., *B.* **37**, 3688). — Saures d-Tartrat. Krystalle. Rhombisch (L., *B.* **36**, 3696; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 703). F: 50° (L., *B.* **36**, 3696).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form mit Hilfe des sauren d-weinsauren Salzes (L., *B.* **36**, 3696). — Flüssig. D: 0,9699; $[\alpha]_D^{18}$: —11,5° (L., *B.* **37**, 3688). — Verhalten

beim Erhitzen: L., *B.* **36**, 3696; **37**, 3688; vgl. dazu HESS, *B.* **52** [1919], 965. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F: 149—150° (L., *B.* **37**, 3691). — Chloroaurat. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 116—117° (L., *B.* **37**, 3692). — Neutrales l-Tartrat $2C_{13}H_{19}N + C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Hexagonale Tafeln. F: 211—212°; 100 Tle. Wasser von 17° lösen 12,96 Tle. (L., *B.* **37**, 3691). — Saures d-Tartrat $C_{13}H_{19}N + C_4H_6O_6 + 1H_2O$. Krystalle. Monoklin (L., *B.* **36**, 3696; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 703). F: 78—80°; 100 Tle. Wasser von 13° lösen 14,5—14,6 Tle. (L., *B.* **36**, 3698).

c) Inaktive Form. *B.* Aus α-Stilbazol (BAURATH, *B.* **21**, 822; LADENBURG, *B.* **36**, 3695) oder neben anderen Produkten aus 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin (BACH, *B.* **34**, 2233) bei der Reduktion mit Natrium in heißem Alkohol. — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 288° (korr.) (BAU.); Kp: 277—278° (BACH). D_4^0: 0,9874 (BAU.). Mischt sich mit Alkohol, Äther und Benzol, löst sich schwer in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (BAU.). — Physiologische Wirkung: BAU. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 155° (BAU.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{19}N + HBr$. Krystalle (aus Benzol). F: 173°; unlöslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Alkohol und Wasser (BACH). — $C_{13}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbes Pulver. F: 133—134° (BAU.). — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. F: 187—189°; zersetzt sich bei 190° (BAU.).

2. ***4-β-Phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[γ-piperidyl]-äthan, γ-Stilbazolin*** $C_{13}H_{19}N$. Die vom Namen „γ-Stilbazolin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Man reduziert γ-Stilbazol mit Natrium und Alkohol (FRIEDLAENDER, *B.* **38**, 2837). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{30}: 200—210°. — $C_{13}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Goldrote Blättchen. Schmilzt nach vorheriger Zersetzung bei 204°. — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. F: ca. 210°.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′); $H_2C \cdot CH \cdot CH_2$ (5 4 3); $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$ (6 1 2)

3. ***α.α′-Dimethyl-γ-phenyl-pentamethylenimin, 2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin, α.α′-Dimethyl-γ-phenyl-piperidin*** $C_{13}H_{19}N$ = $H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2$ / $CH_3 \cdot HC$ — NH — $CH \cdot CH_3$. *B.* Man reduziert 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (BALLY, *B.* **20**, 2592). — Eigenartig riechendes Öl. Bleibt bei —16° noch flüssig. Kp_{751}: 274°. — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumdichromat einen krystallinischen Niederschlag. — $C_{13}H_{19}N + HNO_3$. Prismen. F: 210° (Zers.). — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 237°. Leicht löslich in warmem Wasser.

4. ***3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3.6-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{13}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure (HARZ, *B.* **18**, 3387). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 285—286°. — Hydrochlorid. Nadeln. In kaltem Wasser und kalter Salzsäure schwer löslich. — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Braune Blättchen.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <$ CH_2 — $CH \cdot CH_3$ / NH — $CH \cdot C_2H_5$

1.3.6-Trimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{21}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — CH \cdot CH_3 \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid bei 100° (HARZ, *B.* **18**, 3388). — Gelbliches Öl. Kp: 275—280°. — $2C_{14}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

1-Nitroso-3.6-dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{18}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — CH \cdot CH_3 \\ N(NO) \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem 3.6-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Alkalinitrit in Salzsäure (HARZ, *B.* **18**, 3388). — Krystallinisch. Ist mit Wasserdampf äußerst schwer flüchtig. — Gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine intensiv blaugrüne Färbung.

5. ***3.8-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3.8-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{13}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 3.8-Dimethyl-2-äthyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (HARZ, *B.* **18**, 3401). — Gelbliches Öl. Kp_{734}: 274—276° (unkorr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Hydrochlorid. Krystalle. In Wasser schwer löslich.

C_6H_3 < CH_2 — $CH \cdot CH_3$ / NH — $CH \cdot C_2H_5$; CH_3 (in 8)

6. ***3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indoldihydrid, 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-dihydroindol, 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolin, β.β-Dimethyl-α-isopropyl-indolin*** $C_{13}H_{19}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{NH}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indolin $C_{14}H_{21}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{N(CH_3)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man reduziert 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin mit Zinn und Salzsäure (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 326). — Öl. Leichter als Wasser. Kp_{759}: 253—254°. — Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in Alkohol eine Leukobase, die durch Oxydation mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung in einen grünen Farbstoff übergeht. Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung bei 0° einen roten Farbstoff. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 132—133°.

7. ***2.4-Dimethyl-7-isopropyl-indol-dihydrid-(6.7(?)), 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-6.7(?)-dihydro-indol***, „β-2-Methyl-camphenpyrrol" $C_{13}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3057. — *B.* Neben einem Isomeren [„γ-2-Methyl-camphenpyrrol"; Krystalle (aus Ligroin); F: 43—44°] (D., H., *B.* **34**, 3061) beim Destillieren des Natriumsalzes der „β-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)" (Syst. No. 3253) mit Kalk (D., TREFF, *A.* **313**, 52). — Öl von süßlichem, an Blausäure erinnerndem Geruch (D., H.). Erstarrt in Eis krystallinisch (D., T.). Kp_{210}: 220—224°; Kp_{760}: ca. 260° (D., T.). Besitzt kaum noch basischen Charakter (D., H.). — Färbt sich am Licht sowie in Berührung mit Mineralsäuren rot (D., T.). Zinkstaub und Eisessig reduzieren zu einer Pyrrolinbase (D., T.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erfolgt keine Abspaltung von Ammoniak (D., H.).

```
              CH3
              :
  HC═══C────C──────CH
       :    ||     ||       (?)
  H2C──CH──C──NH──C·CH3
       :
     CH(CH3)2
```

8. ***2-Methyl-3.3-diäthyl-indoldihydrid, 2-Methyl-3.3-diäthyl-dihydroindol, 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin, α-Methyl-β.β-diäthyl-indolin*** $C_{13}H_{19}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{NH}>CH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *B.* **31**, 1489, 1495. — *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin mit Natrium und siedendem Alkohol (CIAMICIAN, P., *B.* **29**, 2480; *G.* **27** I, 404). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indolin im Rohr bei 200—230° (P., *G.* **28** II, 351). — Öl; leichter als Wasser (P., *G.* **28** II, 352). — Wird von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte zu 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin oxydiert (P., *B.* **31**, 1495). — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (C., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 558). F: 217° (C., P.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (C., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 558). F: 138° (C., P.). Leicht löslich in Alkohol (P., *G.* **28** II, 352).

1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indolin $C_{14}H_{21}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin und Methyljodid im Rohr bei 100° (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2481; *G.* **27** I, 410). Bei der Reduktion von 1-Methyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin mit Natrium und Alkohol (P., *G.* **28** II, 350). — Eigenartig riechendes Öl. Kp_{25}: 154—158° (P.). Leichter als Wasser (C., P.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 200—230° 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin (P., *G.* **28** II, 351). — $C_{14}H_{21}N + HI$. Krystalle. F: 192° (C., P.). — $2C_{14}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (P.).

1.1.2-Trimethyl-3.3-diäthyl-indoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(CH_3)_2(OH)}>CH\cdot CH_3$. — Jodid $C_{15}H_{24}N\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indolin bei 100° (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2481; *G.* **27** I, 410). Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (Zers.).

2-Methyl-1.3.3-triäthyl-indolin $C_{15}H_{23}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(C_2H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2482; *G.* **27** I, 413). — Öl. — Pikrat $C_{15}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 117—119°.

2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{24}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin und Phenylisocyanat in Petroläther (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2480; *G.* **27** I, 409). — Nadeln (aus Petroläther). F: 149—150°.

9. ***5-Methyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol]***[1], „α-2-Methyl-camphenpyrrol" $C_{13}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man destilliert α-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3253) im Vakuum (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3058). — Nach Blausäure riechende Krystalle. F: 65°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Leicht löslich in verd. Säuren. Färbt sich an der Luft rot. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in der Siedehitze „2-Methyl-camphenpyrrolin" (S. 255) und 2-[Propylon-(2[2])]-camphanon-(3) (Bd. VII, S. 597). Beim Aufbewahren oder beim Kochen der Lösung der Base in verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in 2-[Propylon-(2[2])]-camphanon-(3) und Ammoniak. — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 116°.

(Formel: H_2C—$C(CH_3)$—C——CH; | $C(CH_3)_2$ ‖ ‖; H_2C—CH——C·NH·C·CH_3)

8. Stammkerne $C_{14}H_{21}N$.

1. ***2-[β-m-Tolyl-äthyl]-piperidin, α-m-Tolyl-β-[α-piperidyl]-äthan, 3'-Methyl-α-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 3'-Methyl-α-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (FREUND, *B.* **39**, 2837). — Öl. Kp_{35}: 195—197°.

2. ***2-[β-p-Tolyl-äthyl]-piperidin, α-p-Tolyl-β-[α-piperidyl]-äthan, 4'-Methyl-α-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 4'-Methyl-α-stilbazol mit Natrium und Alkohol (DIERIG, *B.* **35**, 2776). — Gelbes, widerlich riechendes Öl. Kp_{11}: 145—148°. Reagiert stark alkalisch. — $C_{14}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 136°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_{14}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 182°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 125°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. ***4-[β-m-Tolyl-äthyl]-piperidin, α-m-Tolyl-β-[γ-piperidyl]-äthan, 3'-Methyl-γ-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 3'-Methyl-γ-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (FREUND, *B.* **39**, 2835). — Dickes, rötlichgelbes Öl. Kp_{50}: ca. 200°.

4. ***4-[β-p-Tolyl-äthyl]-piperidin, α-p-Tolyl-β-[γ-piperidyl]-äthan, 4'-Methyl-γ-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Methyl-γ-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (DÜRING, *B.* **38**, 166). — Stark alkalische Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{50}: 215°. — Verbindet sich mit Kohlendioxyd unter Bildung einer bei 90—91° schmelzenden Verbindung. — $2C_{14}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 205° (Zers.).

5. ***4-Methyl-2-β-phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[4-methyl-piperidyl-(2)]-äthan, 4-Methyl-α-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{—}NH\text{—}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methyl-α-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (BACHÉR, *B.* **21**, 3078). — Öl. Kp: 286—291°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^0: 0,9776. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser mit alkal. Reaktion.

6. ***2-Methyl-6-β-phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[6-methyl-piperidyl-(2)]-äthan, 6-Methyl-α-stilbazolin*** $C_{14}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 6-Methyl-α-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (SCHUSTER, *B.* **25**, 2402). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80—81°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in heißem Wasser. Reagiert in Berührung mit Wasser stark alkalisch. — $C_{14}H_{21}N + HCl$. Krystalle. F: 141°. — $C_{14}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 166°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{21}N + HCl + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 197° (Zers.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. ***3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{14}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (v. MILLER, *B.* **23**, 2272). — Hellgelbes Öl. Kp: 287—289°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 146°.

(Formel: CH_3, CH_2, $CH \cdot CH_3$, NH, $CH \cdot C_2H_5$, CH_3)

9. Stammkerne $C_{15}H_{23}N$.

1. ***4-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-piperidin, α-p-Tolyl-β-[4-methyl-piperidyl-(2)]-äthan, 4.4'-Dimethyl-α-stilbazolin*** $C_{15}H_{23}N$ = $H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / H_2C—NH—$CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 4.4'-Dimethyl-α-stilbazol mit Natrium und Alkohol (LANGER, *B.* **38**, 3707). — $2C_{15}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 104—105°.

2. ***5-Äthyl-2-β-phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[5-äthyl-piperidyl-(2)]-äthan, 5-Äthyl-α-stilbazolin*** $C_{15}H_{23}N$ = $C_2H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Äthyl-α-stilbazol mit Natrium in siedendem Alkohol (PLATH, *B.* **21**, 3096). — Nach Piperidin riechendes Öl von stark alkalischer Reaktion. Kp_{761}: 314° (korr.); ist mit Wasserdampf flüchtig; D_4^0: 0,9663; löslich in Chloroform und Benzol, in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar, schwer löslich in Wasser (P., *B.* **21**, 3097). — Physiologische Wirkung: P., *B.* **22**, 1058. — $2C_{15}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Amorph (P., *B.* **22**, 1058).

3. ***2.4-Dimethyl-6-β-phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[4.6-dimethyl-piperidyl-(2)]-äthan, 4.6-Dimethyl-α-stilbazolin*** $C_{15}H_{23}N$ = $H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC$—NH—$CH \cdot CH_3$. *B.* In geringer Ausbeute bei der Reduktion von 4.6-Dimethyl-α-stilbazol mit Natrium und siedendem Alkohol (DUBKE, *B.* **27**, 83). — $C_{15}H_{23}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 160—162° (Zers.).

4. ***Stammkern*** $C_{15}H_{23}N = C_{15}H_{22}NH$.

N-Methyl-hemisparteilen $C_{16}H_{25}N = C_{15}H_{22}N \cdot CH_3$ s. bei Spartein, Syst. No. 4788.

10. Stammkerne $C_{16}H_{25}N$.

1. ***2-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-piperidin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[α-piperidyl]-äthan, 4'-Isopropyl-α-stilbazolin*** $C_{16}H_{25}N$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4'-Isopropyl-α-stilbazol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (BACKE, *B.* **34**, 1895). — Öl. Kp_{10}: ca. 110°; Kp_{16}: ca. 176°; Kp: 300° bis 305°. Färbt sich an der Luft allmählich gelblich und scheidet zerfließliche Nadeln ab. Reagiert gegen Lackmus in Gegenwart von Wasser stark alkalisch. — $C_{16}H_{25}N + HCl$. Nadeln. F: 150°. — $C_{16}H_{25}N + HBr$. Nadeln. F: 148°. — $2C_{16}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Hellgelber Niederschlag. F: 85°. Leicht zersetzlich.

2. ***5-Äthyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-piperidin, α-p-Tolyl-β-[5-äthyl-piperidyl-(2)]-äthan, 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazolin*** $C_{16}H_{25}N$ = $C_2H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazol mit Natrium und Alkohol (LANGER, *B.* **38**, 3705). — Widerwärtig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 202—203°.

11. 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-n-Amyl-2-n-hexyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{20}H_{33}N$ =

$C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3}_{NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3}$. *B.* Entsteht neben 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin aus Önanthaldehyd, Anilin und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1720). — Flüssig. Siedet zwischen 270° und 310°.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N$.

1. Anhydro-[2-amino-benzaldehyd] $C_7H_5N = C_6H_4<{CH \atop N}$. Eine von POSNER, *B.* **31**, 658 als Anhydro-mono-[2-amino-benzaldehyd] formulierte Verbindung wurde von SEIDEL, *B.* **59** [1926], 1894, 1899 Anm. als Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd], Bd. XIV, S. 23 erkannt.

2. Stammkerne C_8H_7N.

1. ***2.3-Benzo-pyrrol, Indol*** bezw. ***2.3-Benzo-pyrrolenin, Indolenin*** [1]) $C_8H_7N = C_6H_4<{CH \atop NH}>CH$ bezw. $C_6H_4<{CH_2 \atop N}>CH$ [2]). Die von den Namen „Indol" und „Indolenin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert [3]).

(Schema: Stellungen 4, 5, 6, 7 am Benzolring; 8, 9; N = 1; 2 oder α; 3 oder β)

Geschichtliches. BAEYER stellte die Base 1866 durch Erhitzen von Oxindol mit Zinkstaub dar (*A.* **140**, 296; *A. Spl.* **7**, 56); er nannte sie Indol, um sie als Muttersubstanz des Indigos zu kennzeichnen und erteilte ihr die obige Strukturformel (*B.* **3**, 517). Zur Geschichte des Indols vgl. a. BAEYER, *B.* **13**, 2254; **33** Sonderheft, S. LVI.

Vorkommen und biochemische Bildung.

Indol wurde in den blühenden Kolben einer Caladiumart und in den weißen Blüten von Murraya exotica L. (WEEHUIZEN, *C.* **1908** II, 1747) sowie in Spuren neben Skatol in altem Holz von Celtis reticulosa (HERTER, *J. biol. chem.* **5**, 492) nachgewiesen. Kommt in den Blüten des Jasmins (Jasminum grandiflorum) in Form einer komplizierten Verbindung vor, die bei der Enfleurage und bei der Dampfdestillation Indol abspaltet (HESSE, *B.* **37**, 1457; vgl. *B.* **33**, 1587; **34**, 2929; *Ch. I.* **25**, 5; v. SODEN, *J. pr.* [2] **69**, 268) und findet sich daher in dem so gewonnenen Jasminblütenöl (HESSE, *B.* **32**, 2612). Findet sich im Orangenblütenöl (Neroliöl), im Orangenblütenpomadenöl und im Orangenblütenextraktöl (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **66**, 504, 510, 515). Über das Vorkommen von Indol im Pflanzenreich vgl. a. *Gildem.-Hoffm.* 3. Aufl. Bd. I, S. 678. — Indol entsteht aus Rübenzuckermelasse beim Kochen mit Strontian oder Baryt (v. LIPPMANN, *B.* **49**, 106) sowie bei der Destillation und findet sich dann im Melasseteer (BOES, *C.* **1902** I, 663). Bildet sich in geringer Menge neben Skatol aus Eiweißstoffen durch Fäulnis oder Pankreasverdauung (NENCKI, *B.* **7**, 1596; **8**, 336, 725; **28**, 561; BRIEGER, *H.* **3**, 141; SALKOWSKI, *H.* **8**, 462) sowie beim Schmelzen mit Ätzkali (KÜHNE, *B.* **8**, 208; ENGLER, JANECKE, *B.* **9**, 1412; NEN., *J. pr.* [2] **17**, 98). Indol bildet sich ferner bei der Destillation normalen Harns (JAFFÉ, *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 299). Findet sich in sehr geringer Menge neben Skatol in menschlichen Fäces (BRIE., *B.* **10**, 1030; *J. pr.* [2] **17**, 133). Entsteht neben anderen Produkten aus Tryptophan bei der Einw. von Fäulnisbakterien (HOPKINS, COLE, *C.* **1903** II, 1011). Bildung aus Tryptophan im Dickdarm des Kaninchens: ELLINGER, GENTZEN, *B. Ph. P.* **4** [1904], 171. Weitere Angaben über die Isolierung von Indol aus Eiweißfäulnisgemischen finden sich bei ZEMPLÉN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 845, bei ZEMPLÉN und FUCHS, ebenda Bd. IX [Berlin 1915], S. 227 und bei ELLINGER in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 779.

Chemische Bildungsweisen.

Indol entsteht aus [2-Nitro-styryl]-carbamidsäuremethylester (Bd. VII, S. 294) durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure und nachfolgende Verseifung mit Alkalilauge (WEERMAN, *R.* **29**, 20; D. R. P. **213713**; *C.* **1909** II, 1096; *Frdl.* **9**, 511; *A.* **401** [1913], 14). Beim Schmelzen von 2-Nitro-zimtsäure mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Eisenfeile (BAEYER, EMMERLING, *B.* **2**, 680; vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 141; BAEY., CARO, *B.* **10**, 1264). In geringer Menge bei der Destillation von 3-Nitro-4-isopropenyl-benzoe-

---

[1]) Diese Bezeichnung stammt von PLANCHER, *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1492, 1493.

[2]) Gelegentlich sind auch Derivate von Indoleninen der Formeln I und II dargestellt worden.

I. HC=CH—C=====CH / HC=CH—C(—NH)—N=CH (H)

II. HC=CH—C(H)—CH / HC=CH—C=N—CH

III. (Ring B mit 1, 2, 3, 4; Ring Pr mit NH 1, CH 2, CH 3)

[3]) Bezifferung nach E. FISCHER, *A.* **236**, 121, 122: Formel III in der Anmerkung 2.

säure mit Kalk (WIDMAN, *B.* **15**, 2552). Indol entsteht neben anderen Produkten, wenn man Äthylenbromid auf Anilin einwirken läßt und das Reaktionsprodukt zuerst mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert und dann mit Zinkstaub erhitzt (PRUD'HOMME, *Bl.* [2] **28**, 558). Man kocht Chloracetaldehyd mit Anilin oder Dichloräther (Bd. I, S. 612) mit Anilin + Wasser oder Chloracetal mit Anilin + salzsaurem Anilin, destilliert Wasser und überschüssiges Anilin ab und erhitzt den Rückstand auf 210—230° (BERLINERBLAU, *M.* **8**, 181; NENCKI, BERL., D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Indol erhält man ferner beim Durchleiten von N-Alkyl-Derivaten des Anilins oder o-Toluidins durch mit Bimssteinstücken gefüllte, glühende Röhren, in Spuren z. B. bei Anwendung von Äthylanilin, in reichlicherer Menge bei Anwendung von Diäthyl-o-toluidin (BAEYER, CARO, *B.* **10**, 692, 1263). Beim Auftropfen von Methyl-o-toluidin auf Nickel bei 300—330°, neben o-Toluidin (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 701; *G.* **36** II, 515). Beim Überleiten von 2-Isopropyl-anilin über glühendes Bleioxyd (FILETI, *G.* **13**, 379). Beim Erhitzen von ω-Chlor-2-amino-styrol mit Natriumäthylat auf 160—170° (LIPP, *B.* **17**, 1072). Beim Erhitzen von hochschmelzendem 2.2'-Diaminostilben mit seinem Hydrochlorid unter vermindertem Druck auf 170—185° (THIELE, DIMROTH, *B.* **28**, 1413; BAYER & Co., D. R. P. 84578; *Frdl.* **4**, 1035). Neben α.α'-Dianilinobernsteinsäure-dianilid beim Erhitzen von d-Tartranilid für sich auf 260—270° oder besser mit Zinkchlorid auf 270—280° (POLIKIER, *B.* **24**, 2955). Aus Oxalsäure-mono-o-toluidid beim Erhitzen mit Zinkstaub oder besser bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **7**, 238). Indol erhält man in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Brenztraubensäurephenylhydrazon oder besser Brenztraubensäureäthylesterphenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 195—200° und nachfolgende CO_2-Abspaltung (E. FISCHER, *B.* **19**, 1567); die Ausbeute wird verbessert, wenn man die Umsetzung in Solventnaphtha bei 130° vornimmt (Gesellschaft f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 333). Bildet sich bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes des Phenylglycins für sich oder besser im Gemisch mit Calciumformiat (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **10**, 252). Beim Schmelzen von Phenylglycin oder Phenylglycin-o-carbonsäure mit Ätzalkalien bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (BASF, D. R. P. 152683; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 290). Indol entsteht ferner aus den Polymerisationsprodukten des Pyrrols, z. B. Tripyrrol (S. 163) bei der trocknen Destillation (DENNSTEDT, VOIGTLÄNDER, *B.* **27**, 479; vgl. PIERONI, MOGGI, *G.* **53** [1923], 126) oder bei der Alkalischmelze (DENNST., D. R. P. 125489; *C.* **1901** II, 1135; *Frdl.* **6**, 588). Beim Durchleiten von Tetrahydrochinolin oder N-Methyl-tetrahydrochinolin durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, glühendes Rohr (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 738). Aus 2.3-Dichlor-indol durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kaliumhydroxyd und Eisenfeile oder durch Kochen mit Natrium und Amylalkohol (BAEYER, *B.* **12**, 459). Beim Durchleiten von Skatol durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes, glühendes Rohr (FILETI, *G.* **13**, 378). Bei der Reduktion von Indoxyl (Syst. No. 3113) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam oder Zinkstaub (VORLÄNDER, APELT, *B.* **37**, 1134). In geringer Menge beim Schmelzen von Carbostyril (Syst. No. 3114) mit Kaliumhydroxyd (MORGAN, *J.* **1877**, 788; *Chem. N.* **36**, 269). Beim Erhitzen von Oxindol oder des durch Reduktion von Indigo mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Produkts mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* **140**, 296; *A. Spl.* **7**, 56; *B.* **1**, 17). Aus 1-Benzoyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180° oder bei der Kalischmelze (WALTHER, *B.* **25**, 1265; vgl. REISSERT, *B.* **38**, 3417 Anm. 1). Bei der Destillation von indol-α-carbonsaurem Calcium mit halbgelöschtem Kalk (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1976; *G.* **20**, 85).

Darstellung.

Man destilliert das Calciumsalz der Indol-α-carbonsäure mit der 2—3-fachen Menge halbgelöschtem Ätzkalk in kleinen Anteilen aus einer Glasretorte (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1976; *G.* **20**, 85). Zur Darstellung von Indol im großen kann man von der Indoxylschmelze ausgehen, indem man phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 2 Tln. Ätzkali auf 280—290° erhitzt, die wäßr. Lösung der Schmelze mit Kohlendioxyd sättigt (BASF, D. R. P. 85071; *Frdl.* **4**, 1032) und das entstandene Indoxyl in alkal. Lösung mit Natriumamalgam oder Zinkstaub reduziert (VORLÄNDER, APELT, *B.* **37**, 1134), oder indem man die Alkalischmelze in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z. B. Eisenpulver, unterhalb 300° vornimmt; in der wäßr. Lösung der so erhaltenen Schmelze oxydiert man das nicht reduzierte Indoxyl mit Luft zu Indigo und destilliert aus dem Filtrat das Indol mit Wasserdampf ab (BASF, D. R. P. 152683; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 290; *Ch. Z.* **27**, 206). Zur Darstellung von Indol aus der bei 220—260° siedenden Fraktion der Steinkohlenteer-Schweröle vgl. G. COHN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 257.

Zur **Reinigung** kann man sich der Verbindung mit $NaHSO_3$ bedienen, die durch warme Soda-Lösung wieder gespalten wird (HESSE, *B.* **32**, 2615; WEISSGERBER, *B.* **43** [1910], 3527).

Physikalische Eigenschaften.

Das Handelsprodukt hat gewöhnlich einen widerwärtigen, fäkalartigen Geruch; nach sorgfältiger Reinigung riecht Indol nicht unangenehm und bei großer Verdünnung blumig (HESSE, *B.* **32**, 2615; **33**, 1591). Blätter (aus Wasser). F: 52° (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 58). Kp_{762}: 253—254° (korr.) (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1976; *G.* **20**, 86); Kp_5: 123° (H., *B.* **32**, 2614). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (BAEY.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1021 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 968; *A. ch.* [7] **17**, 447). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen, ziemlich leicht in heißem Wasser (BAEY.). Zerfließt bei Berührung mit Spuren von Ätherdampf (BAEY.). Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure (C., Z.). Einfluß von Indol auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 116. Indol ist eine sehr schwache Base; gibt mit verd. Salzsäure kein Hydrochlorid (BAEY.).

Chemisches Verhalten.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung bei Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. Indol wird durch geeignete Oxydationsmittel in Indigo übergeführt, z. B. durch Ozon (in geringer Menge) (NENCKI, *B.* **8**, 727; vgl. ENGLER, JANECKE, *B.* **9**, 1415), durch Luft in Natriumsulfit- oder -disulfit-Lösung (BASF, D. R. P. 130629; *C.* **1902** I, 1084; *Frdl.* **6**, 587), durch Wasserstoffperoxyd (PORCHER, *Bl.* [4] **5**, 526), durch Sulfomonopersäure (BASF, D. R. P. 132405; *C.* **1902** II, 173; *Frdl.* **6**, 587) oder durch Jod in Natriumdicarbonat-Lösung (neben 3-Jod-indol) (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4007). Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd tritt als Zwischenprodukt Indoxyl auf (POR.). Einw. von Alkalipersulfat und von Chinon: POR. Indol gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode Indolin (S. 257) (CARRASCO, *G.* **38** II, 307; vgl. v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44** [1911], 2159). Beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 200° wurde o-Toluidin erhalten (CARR., PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 699; *G.* **36** II, 512; vgl. v. BRAUN, BAYER, BLESSING, *B.* **57**, [1924], 392; WILLSTÄTTER, SEITZ, v. BR., *B.* **58** [1925], 385). — Indol liefert in äther. Lösung mit 1 Mol Sulfurylchlorid 3(?)-Chlor-indol, mit 2 Mol Sulfurylchlorid 2.3-Dichlor-indol (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 564, 566). Beim Behandeln mit Jod in sehr verd. Kalilauge erhält man 3-Jod-indol (PAU., GUN.). Bei Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von Indol in 90%iger Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_4$ (S. 308) (ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2299; *G.* **20**, 703; **21** II, 23). Bei Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat bildet sich 3-Oximino-indolenin (Syst. No. 3184) (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 381; vgl. a. ANGELI, Neue Studien in der Pyrrol- und Indolgruppe in AHRENS Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. **17** [Stuttgart 1912], S. 311). Beim Behandeln mit schwach rauchender Salpetersäure entsteht das Nitrat einer Verbindung $C_{16}H_{13}ON_3$ (S. 308) (NENCKI, *B.* **8**, 722). Läßt man auf eine äther. Lösung von Indol Äthylnitrat und Natriumäthylat einwirken, so erhält man 3-Nitro-indol (ANGELICO, VELARDI, *R. A. L.* [5] **13** I, 242; *G.* **34** II, 60). Indol wird beim Kochen mit verd. Salzsäure verharzt (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1977); bei Einw. von konz. Salzsäure entsteht eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, die beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Alkalien Indol zurückliefert (BAEYER, *A. Spl.* **7**, 58)[1]. Gibt in alkoholisch-ätherischer Lösung mit $NaHSO_3$ eine Verbindung (Blättchen aus Methanol), aus der sich beim Behandeln mit Soda-Lösung oder Ammoniak Indol zurückbildet (HESSE, *B.* **32**, 2615). — Beim Kochen von Indol mit Chloroform und alkoh. Kalilauge erhält man 3-Formyl-indol und 3-Chlor-chinolin (ELLINGER, *B.* **39**, 2520). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im geschlossenen Rohr entsteht 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325) (CIAM., Z., *B.* **22**, 1980; *G.* **20**, 92; Z., FERRATINI, *B.* **23**, 2303; *G.* **20**, 712; vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 612; *M.* **21**, 162; PLANCHER, *B.* **31**, 1488). Die Einw. von Essigsäureanhydrid bei 180—200° führt zu N-Acetyl-indol und 1.3-Diacetyl-indol (Z., FERR., *B.* **23**, 1359; *G.* **20**, 561; vgl. BAEYER, *B.* **12**, 1314; CIAM., Z., *B.* **22**, 1977; *G.* **20**, 87). Indol gibt bei längerer Einw. von Glyoxylsäure und Salzsäure in der Wärme eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (?) (rot; unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Pyridin; löst sich in Alkali mit gelber Farbe und wird durch Säuren unverändert ausgefällt) (GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 137). Indol reagiert in sodaalkalischer Lösung mit p-Diazobenzolsulfonsäure unter Bildung eines Farbstoffs (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4004 Anm. 4).

[1]) Über die Einw. von Mineralsäuren und die Natur der entstehenden Polymerisationsprodukte vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] KELLER, *B.* **46** [1913], 726; SCHOLTZ, *B.* **46**, 1084, 1088; ODDO, *G.* **43** I [1913], 388; **63** [1933], 898; SCHMITZ-DUMONT, NICOLOJANNIS, *B.* **63** [1930], 323; SCH.-D. und Mitarbeiter, *J. pr.* [2] **131** [1931], 146; SCH.-D., SAENGER, *J. pr.* [2] **132** [1931], 39; SCH.-D., HAMANN, *B.* **66** [1933], 71; SCH.-D., H., GELLER, *A.* **504** [1933], 1; SCH.-D., H., *J. pr.* [2] **139** [1934], 167; SCH.-D., *A.* **514** [1934], 267; SCH.-D., TER HORST, *B.* **68** [1935], 240.

Physiologisches Verhalten und Verwendung.

Indol ist die Quelle der Indicanurie (JAFFÉ, *J.* **1872**, 942; *C.* **1873**, 36; **1877**, 679); nach peroraler oder subcutaner Zufuhr von Indol tritt im Harn Indoxylschwefelsäure auf (BAUMANN, *H.* **1**, 67; BAU., BRIEGER, *H.* **3**, 254; GROSSER, *H.* **44**, 320), daneben wahrscheinlich auch Indoxylglykuronsäure (BAU., *H.* **1**, 68; SCHMIEDEBERG, *Ar. Pth.* **14**, 307; HOPPE-SEYLER, *H.* **7**, 425; KÜLZ, *Pflügers Arch. Physiol.* **30**, 485; WANG, *H.* **27**, 567; P. MAYER, NEUBERG, *H.* **29**, 272). Giftwirkung von Indol auf Frösche: CHRISTIANI, *H.* **2**, 281; auf Kaninchen: ROVIGHI, *J. Th.* **26**, 456; auf Hunde: NENCKI, *B.* **9**, 300; WANG. Weiteres über das biochemische Verhalten von Indol s. bei ZEMPLÉN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 855; WEISE in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, IV. Abt., Teil 5 [Berlin-Wien 1931], S. 771.

Indol findet Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumengerüche (HEINE & Co., D. R. P. 139822, 139869; *C.* **1903** I, 800, 859).

Analytisches.

Literatur: NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 1197; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 307, 936; ELLINGER in ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, I. Abt., Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 783; KAUTZSCH u. SCHMIDT, ebenda, I. Abt., Teil 4 [Berlin-Wien 1924], S. 831; ZEMPLÉN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 851; DALMER in OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. 1 [Jena 1924], S. 255.

Farbreaktionen. Zum Nachweis von Indol eignen sich, abgesehen von der Oxydation zu Indigblau durch Wasserstoffperoxyd (s. beim chemischen Verhalten), folgende Reaktionen: Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan wird bei Berührung mit Indol kirschrot (BAEYER, *A.* **140**, 296; *A. Spl.* **7**, 59). Eine stark verdünnte Indollösung gibt auf Zusatz von einigen Tropfen stark verdünnter rauchender Salpetersäure oder von Salpetersäure und ca. 0,02$^0/_0$iger Kaliumnitrit-Lösung eine rote Färbung (BAEY., *A. Spl.* **7**, 59; NENCKI, *B.* **8**, 723; SALKOWSKI, *H.* **8**, 446). Fügt man zu einer Indol-Lösung Nitroprussidnatrium-Lösung bis zur Gelbfärbung und hierauf einige Tropfen Natronlauge hinzu, so entsteht eine violettblaue Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure rein blau wird (LEGAL, *Breslauer ärztl. Zeitschr.* **1884**, zitiert bei SALK., *H.* **8**, 447; vgl. BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **19**, 532). Zusatz von Formaldehyd-Lösung und konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Indol bewirkt eine violettrote Färbung (KONTO, *H.* **48**, 185). Indol gibt mit Glucose und vielen anderen Kohlenhydraten bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure orangegelbe bis braunrote Färbungen (WEEHUIZEN, *C.* **1907** I, 134; FLEIG, *C.* **1908** II, 1954; GNEZDA, *C. r.* **148**, 487, 964). Sehr verdünnte Glyoxylsäure-Lösung und konz. Schwefelsäure erzeugen in einer Indol-Lösung eine rote Färbung (DAKIN, *J. biol. Chem.* **2**, 293; BLU., *Bio. Z.* **19**, 532). Fügt man zu einer Indol-Lösung eine alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und dann tropfenweise 25$^0/_0$ige Salzsäure, so tritt eine rote Färbung auf (EHRLICH, *Deutsche med. Wochenschr.* **1901**, zitiert bei SCHMIDT, *C.* **1903** I, 1443); auf Zusatz von 0,5$^0/_0$iger Natriumnitrit-Lösung wird die Farbe dunkelrot und verschwindet dann (STEENSMA, *H.* **47**, 26; vgl. BLU., *Bio. Z.* **19**, 524). Beim Zufügen von 10$^0/_0$iger alkoholischer Vanillin-Lösung und rauchender Salzsäure zu einer wäßr. Lösung von Indol entsteht eine orangerote Färbung, die auf Zusatz von 1—2 Tropfen verd. Natriumnitrit-Lösung allmählich gelb wird (BLU., *Bio. Z.* **19**, 526). Farbreaktionen mit anderen Aldehyden: GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 132; BLU. Beim Erwärmen von Indol mit Chloranil in Äther tritt eine rotbraune Färbung auf (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667). Indol gibt mit wasserfreier Oxalsäure beim Schmelzen oder beim Erwärmen in Eisessig-Lösung eine rote Färbung (ANGELI, *G.* **23** II, 102; GNEZDA, *C. r.* **128**, 1584). In konz. Schwefelsäure gibt Indol mit Isatin eine carminrote, mit Alloxan eine smaragdgrüne Färbung (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1977; *G.* **20**, 86). Sehr verdünnte, schwach alkalische Indol-Lösungen geben mit dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) blaue bis grüne Färbungen (Empfindlichkeitsgrenze ca. 1:10^6); das dabei entstehende Kondensationsprodukt aus 1 Mol Sulfonsäure und 2 Mol Indol scheidet sich aus konzentrierteren Lösungen (ca. 1:250000) in Form blauer Nadeln ab und geht beim Ausschütteln mit Chloroform mit roter Farbe in dieses über (HERTER, FOSTER, *J. biol. Chem.* **1**, 257).

Quantitative Bestimmung. Genaue Methoden zur Bestimmung von Indol sind nicht bekannt; annähernde Werte erhält man durch Überführung in das Pikrat (HESSE, *B.* **32**, 2612; vgl. a. H., *B.* **34**, 2923; SISLEY, *Bl.* [4] **3**, 923) oder in das Kondensationsprodukt mit naphthochinonsulfonsaurem Natrium (s. o.) (HERTER, FOSTER, *J. biol. Chem.* **1**, 257); das letztgenannte Verfahren dient auch zur Bestimmung von Indol neben Skatol (HER., F., *J. biol. Chem.* **2**, 267). Geringe Mengen von Indol kann man mit Hilfe der Nitritfärbung (s. o.) colorimetrisch bestimmen (v. MORACZEWSKI, *H.* **55**, 45). Einigermaßen reine (skatolfreie!) Lösungen von Indol lassen sich bei Gegenwart von Alkali mit Jod titrieren (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4007).

Additionelle Verbindungen des Indols.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (VAN ROMBURGH, *R.* **14**, 66). — Pikrat $C_8H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin (BAEYER, CARO, *B.* **10**, 1263; B., *B.* **12**, 1314).

Umwandlungsprodukte des Indols von unbekannter Konstitution.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_4$ [1]). Mol.-Gew.-Best. in Aceton: ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 23. — *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Indol in 90%iger Essigsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung (Z., F., *B.* **23**, 2299; *G.* **20**, 703; **21** II, 19). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 171—172° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol. Gibt mit Alkohol, Eisessig, Essigester, konz. Mineralsäuren und konz. Kalilauge unter Zersetzung rote Lösungen. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Indol. — Zeigt die Nitrosaminreaktion.

Verbindung $C_{16}H_{13}ON_3$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Zufügen von gelber rauchender Salpetersäure zu einer wäßr. Lösung von Indol (NENCKI, *B.* **8**, 722; vgl. a. ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2302; *G.* **20**, 706). — Ist sehr unbeständig (N.). — Nitrat $C_{16}H_{13}ON_3 + HNO_3$. Rote, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verpufft beim Erhitzen (N.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol mit roter Farbe (N.) und in Essigester (Z., F.). Fast unlöslich in verd. Salpetersäure (N.). Zersetzt sich beim Trocknen im Vakuum und beim Kochen mit Wasser (N.). Geht bei der Reduktion mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung in die Verbindung $C_{32}H_{28}N_6$ (?) (s. u.) über (N.).

Verbindung $C_{32}H_{28}N_6$ (?). *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Ammoniumsulfid in verd. Alkohol (NENCKI, *B.* **8**, 724). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 140° zu einer tiefblauen Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Äther. Färbt sich im feuchten Zustand an der Luft rasch braun. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder mit Säuren eine dunkelbraune Substanz, die sich in Alkohol und Äther mit carminroter, in alkoh. Alkali mit blauer Farbe löst.

Funktionelle Derivate des Indols.

N-Methyl-indol $C_9H_9N = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N(CH_3)}{}}>CH$. *B.* Neben Methyl-o-toluidin und o-Toluidin beim Überleiten von Dimethyl-o-toluidin, am besten im Gemisch mit Wasserstoff, über Nickel bei 300—330° (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** II, 730; *G.* **37** II, 49). Beim Erhitzen von ω-Chlor-2-methylamino-styrol mit Natriumäthylat auf 130—140° (LIPP, *B.* **17**, 2510). Beim Erhitzen von 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) auf 205° (E. FISCHER, HESS, *B.* **17**, 562). — Gelbliches Öl. Erstarrt nicht bei —20° (F., H.). Kp: 239° (korr.) (F., H.); Kp_{730}: 240—241° (korr.) (L.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., H.). D°: 1,0707 (L.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (F., H.). — Wird durch Kochen mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WENZING, *A.* **239**, 246) oder durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung an einer Bleikathode (CARR., *G.* **38** II, 306) in N-Methyl-indolin (S. 257) übergeführt. Liefert bei Einw. von Natriumhypobromit 3.3-Dibrom-1-methyl-oxindol (Syst. No. 3183) (F., H.; COLMAN, *A.* **248**, 115). Behandelt man eine Eisessig-Lösung bei 0° mit Natriumnitrit-Lösung und gießt in verd. Ammoniak, so erhält man grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 237° (F., H.). Wird von konz. Salzsäure und Schwefelsäure verharzt (L.; vgl. F., H.). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid erhält man 3.3-Bis-[1-methyl-indolyl-(3)]-phthalid (?) (Syst. No. 4558) (E. FISCHER, *A.* **242**, 382). — Nach Verfütterung an Hunde oder Kaninchen erscheint im Harn der Tiere eine Verbindung, die bei Einw. von Luft in 1.1'-Dimethyl-indigo (Syst. No. 3599) übergeht (BENEDICENTI, *H.* **53**, 184; *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 64). Wirkt in größeren Dosen giftig auf Hunde und Kaninchen (BE.). — N-Methyl-indol färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan rotviolett (F., H.). Eine wäßr. Suspension von N-Methyl-indol gibt mit rauchender Salzsäure (BE.) oder rauchender Salpetersäure (F., H.) dunkelrote Färbungen. N-Methyl-indol gibt beim Erhitzen mit Glucose in alkal. Lösung und Zusatz von rauchender Salzsäure in der Kälte einen blauen Niederschlag (GNEZDA, *C. r.* **148**, 486, 964). Beim Erwärmen von N-Methyl-indol mit Chloranil in Äther entsteht eine blaue Färbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667). — Pikrat $C_9H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Prismen (aus Äther). F: 150° (F., H.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, viel schwerer in Äther.

---

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MADELUNG (*A.* **405**, 88 Anm. 3) als Dinitrosodiindol $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N(NO)}{}}>CH \cdot HC<\overset{HC}{\underset{N(NO)}{}}>C_6H_4$ aufgefaßt.

N-Äthyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(C_2H_5)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-indol-carbonsäure-(2) auf ca. 190° (E. FISCHER, HESS, *B.* **17**, 566; MICHAELIS, *B.* **30**, 2812). — Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Kp: 252—253° (korr.) (M.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., H.). D^{15}: 1,2563 (M.). — Verhält sich gegen salpetrige Säure und bei der Fichtenspanreaktion wie N-Methyl-indol (F., H.). — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 105° (M.).

N-Propyl-indol $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Propyl-indol-carbonsäure-(2) auf ca. 190° (MICHAELIS, *B.* **30**, 2816). — Öl. Kp_{768}: 265° (korr.). D^{15}: 1,0559. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 67°.

N-Isopropyl-indol $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\overset{CH}{N[CH(CH_3)_2]}>CH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., *B.* **30**, 2818). — Kp: 250°. — Pikrat. Rote Krystalle. F: 76°.

N-Isobutyl-indol $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<\overset{CH}{N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]}>CH$. *B.* Analog N-Propyl-indol (M., *B.* **30**, 2820). — Kp: 260°.

N-Isoamyl-indol $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(C_5H_{11})}>CH$. *B.* Analog N-Propyl-indol (M., *B.* **30**, 2821). — Kp: 276°.

N-Allyl-indol $C_{11}H_{11}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(CH_2 \cdot CH:CH_2)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Allyl-indol-carbonsäure-(2) im Rohr auf 190—200° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2176). — Flüssig. Kp: 252°. — Verbindet sich in äther. Lösung mit 1 Mol Brom. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan dunkelrot. — Pikrat. Rote Nadeln (aus Alkohol).

N-Phenyl-indol $C_{14}H_{11}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(C_6H_5)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-indol-carbonsäure-(2) auf 200—210° (E. FISCHER, HESS, *B.* **17**, 568; PFÜLF, *A.* **239**, 221). — Gelbliches Öl. Kp_{757}: 326—327° (korr.) (PF.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (PF.). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blauviolett. — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (PF.).

N-Benzyl-indol $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\overset{CH}{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzyl-indol-carbonsäure-(2) auf 200—215° (ANTRICK, *A.* **227**, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 44,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rotviolett. — Pikrat. Rote Nadeln.

N-Acetyl-indol $C_{10}H_9ON = C_6H_4<\overset{CH}{N(CO \cdot CH_3)}>CH$. *B.* Neben 1.3-Diacetyl-indol beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180—200° (ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 1359; *G.* **20**, 561; vgl. BAEYER, *B.* **12**, 1314; CIAMICIAN, Z., *B.* **22**, 1978; *G.* **20**, 87). — Flüssig. Kp_{14}: 152—153° (geringe Zers.) (Z., F.). — Wird beim Kochen mit Kalilauge in Indol und Essigsäure gespalten (Z., F.).

Substitutionsprodukte des Indols.

3(?)-Chlor-indol $C_8H_6NCl = C_6H_4<\overset{CCl}{NH}>CH$ (?). Zur Konstitution vgl. WEISSGERBER, *B.* **46** [1913], 654. — *B.* Beim Behandeln von Indol mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Äther bei 0° (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 564; vgl. *G.* **35** II, 322). — Fäkalartig riechende Schuppen (aus Petroläther). F: 91,5° (Zers.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Brom in Äther 3(?)-Chlor-2(?)-brom-indol (M., B., *G.* **35** II, 327). Wird durch sehr verd. Salzsäure in Oxindol übergeführt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung mit grüner Farbe.

2.3-Dichlor-indol $C_8H_5NCl_2 = C_6H_4<\overset{CCl}{NH}>CCl$. *B.* Beim Behandeln von Indol mit 2 Mol Sulfurylchlorid in Äther bei 0° (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 566). Beim Erwärmen von Oxindol oder Dioxindol mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 50° bis 60° (BAEYER, *B.* **12**, 458). — Blätter (aus Wasser) oder Prismen (aus Petroläther). Riecht stechend und fäkalartig. F: 103—104° (BAEY.; M., Bo.). Ist mit Wasserdampf flüchtig; ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin (BAEY.). Löst sich unzersetzt in Kalilauge (BAEY.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub, mit Kaliumhydroxyd und Eisenfeile oder beim Kochen mit Natrium und Alkohol Indol

(Baey.). Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoff in Eisessig „Retinindol" (s. u.) (Baey.). Wird durch konz. Schwefelsäure unter Bildung einer grünen Substanz zersetzt (Baey.).

„Retinindol" $(C_8H_8ON)_x$ oder $(C_8H_9ON)_x$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Jodwasserstoff in Eisessig (Baeyer, *B.* **12**, 459, 1313). — Amorph. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei der trocknen Destillation Indol. — Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Kaliumnitrit rot.

1-Methyl-2.3-dichlor-indol $C_9H_7NCl_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}>CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-indol mit Methyljodid und methylalkoholischem Alkali (Baeyer, *B.* **15**, 786; Mazzara, Borgo, *G.* **35** II, 567). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58° (M., Bo.), 58—59° (Baey.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (M., Bo.). Unlöslich in Wasser und in Alkalien (Baey.).

3(?)-Chlor-2(?)-brom-indol $C_8H_5NClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{NH}>CBr$(?). *B.* Aus 3(?)-Chlor-indol und Brom in Äther (Mazzara, Borgo, *G.* **35** II, 327). — Gelbliche Blättchen von fäkalartigem Geruch (aus Petroläther). Zersetzt sich gegen 92°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in verd. Kalilauge, löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung und Zersetzung.

1-Methyl-3(?)-chlor-2(?)-brom-indol $C_9H_7NClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}>CBr$(?). *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (Mazzara, Borgo, *G.* **35** II, 329). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelb und wird allmählich grün.

3-Jod-indol $C_8H_6NI = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CI}{NH}>CH$. *B.* Bei Einw. von Jod auf eine Lösung von Indol in sehr verd. Kalilauge (Pauly, Gundermann, *B.* **41**, 4006). — Blättchen von fäkalartigem Geruch. F: 72° (unkorr.; Zers.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Ist leicht veränderlich; zersetzt sich schon etwas beim Umkrystallisieren aus Ligroin. Verd. Mineralsäuren spalten Jodwasserstoff ab. Salpetrige Säure und ammoniakalische Silberlösung machen Jod frei. — Pikrat $C_8H_6NI + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 90°.

3-Nitroso-indol $C_8H_6ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO)}{NH}>CH$. Vgl. hierzu 3-Oximino-indolenin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N}>CH$, Syst. No. 3184.

3-Nitro-indol bezw. **3-Isonitro-indolenin** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2)}{NH}>CH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NO_2H)}{N}>CH$. *B.* Man behandelt Indol in äther. Lösung mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Natriumäthylat (Angelico, Velardi, *R. A. L.* [5] **13** I, 242; *G.* **34** II, 60). Entsteht auch beim Erhitzen von 3-Nitro-indol-carbonsäure-(2) auf 240° (A., V., *R. A. L.* [5] **13** I, 244; *G.* **34** II, 66). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 210°. — Natriumsalz. Rotbraune Krystalle.

1-Äthyl-3-nitro-indol $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2)}{N(C_2H_5)}>CH$. Zur Konstitution vgl. Castellana, d'Angelo, *G.* **36** II, 57, 62. — *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-indol mit 1 Mol Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol (Angelico, Velardi, *G.* **34** II, 61). — Nadeln (aus Petroläther). F: 102° (A., V.).

2. *3.4-Benzo-pyrrol, Isoindol* bezw. *3.4-Benzo-pyrrolenin, Isoindolenin*

$C_8H_7N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CH}>NH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH}>N$. Die von den Namen „Isoindol" bezw.

```
          4       3                              4       3
I.  5 HC=CH-C=CH                   II.   5 HC=CH-C—CH2
      |      |    |   >NH 2                |      |    |   >N 2
    6 HC=CH-C=CH                         6 HC=CH-C——CH
          7       1                              7       1
```

„Isoindolenin" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch im Sinn der obenstehenden Formeln I bezw. II beziffert.

3. Stammkerne C_9H_9N.

1. ***Chinolin-dihydrid-(1.2), 1.2-Dihydro-chinolin*** $C_9H_9N = C_6H_4\langle{CH:CH \atop NH\cdot CH_2}$.

1-Benzoyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4\langle{CH=\!=\!=\!CH \atop N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Aus Chinolin und Benzaldehyd am Sonnenlicht (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 384). — Krystalle. F: 200°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bei 10-stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° wird Benzoesäure abgespalten.

2. ***Chinolin-dihydrid-(x.x), x.x-Dihydro-chinolin*** C_9H_9N.
Polymere Dihydrochinoline s. bei Chinolin, S. 351.

3. ***Isochinolin-dihydrid-(3.4), 3.4-Dihydro-isochinolin*** $C_9H_9N = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH:N}$.

2-Methyl-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2-[β-Methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{10}H_{13}ON$, Formel I bezw. Formel II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Aus 2-Methyl-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure auf dem Dampfbad (PYMAN, *Soc.* **95**, 1749). — Prismen (aus Äther, Aceton oder Benzol). F: 110—111° (korr.); sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther, schwer in kaltem Aceton, ziemlich leicht in Äther, Benzol, leicht in Alkohol, Essigester und Chloroform (P.). — Das Jodid liefert mit Kaliumcyanid in Wasser 2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (P.). Das Chlorid liefert mit Aceton und Natronlauge 2.2'-Bis-[β-methylamino-äthyl]-dibenzalaceton (Bd. XIV, S. 120) (P.).

I. $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH:N(CH_3)\cdot OH}$ II. $C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3 \atop CHO}$

Chlorid. Farblose, zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton (P.). — $C_{10}H_{12}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol), die Orangefarbe annehmen und bei 125—128° (korr.) zu einer roten Flüssigkeit schmelzen; schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser; die wäßr. Lösung ist farblos (P.). Physiologische Wirkung: DALE, LAIDLAW, *Soc.* **95**, 1743. — $C_{10}H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 145° (korr.); sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (P.). — Pikrat $C_{10}H_{12}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.); schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (P.).

4. ***2-Methyl-indol, α-Methyl-indol***, Methylketol $C_9H_9N = C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C\cdot CH_3$.

B. Man trägt Phenylaceton allmählich in mit Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure ein, reduziert das Nitrierungsprodukt mit Zinkstaub und Ammoniak und destilliert das entstandene 2-Methyl-indol mit Wasserdampf über (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 187; J., *B.* **14**, 879). 2-Methyl-indol entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Chloraceton auf 210—220° (NENCKI, BERLINERBLAU, D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 151). Beim Erhitzen von Aceton-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 180° (E. FISCHER, *A.* **236**, 126; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 151). Beim Erhitzen von 2-Methyl-indolin (S. 279) mit Silbersulfat in Gegenwart von Kieselgur (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 827). Bei der Destillation von 2-Methyl-indolin-hydrochlorid mit Zinkstaub (PICCININI, *G.* **28** II, 66). Beim Überleiten von Chinolindampf mit Wasserstoff über Nickel bei 260—280° (PADOA, CARUGHI, *R. A. L.* [5] **15** II, 115; *G.* **36** II, 663).

Darst. Man erwärmt ein Gemisch von 30 g Phenylhydrazin mit ca. 18 g Aceton, destilliert das überschüssige Aceton ab, verrührt den Rückstand mit 200 g trocknem Zinkchlorid zu einer homogenen Masse und erhitzt im Ölbad auf 180°, bis die Masse sich dunkel zu färben beginnt. Man behandelt die Schmelze mit der 3—4-fachen Menge Wasser und wenig Salzsäure und destilliert das 2-Methyl-indol mit Wasserdampf. Das durch Schmelzen und Abtupfen mit Filtrierpapier möglichst von Wasser befreite Präparat wird schließlich destilliert (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 68).

Nadeln (aus heißem Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). Riecht indolartig (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 188; J., *B.* **14**, 880). F: 59° (B., J.; J.), 60° (FISCHER, *A.* **236**, 127). Kp_{760}: 272° (korr.) (F.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1167,9 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 969). 2-Methyl-indol ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; vgl. TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59). Zeigt in Dampfform unter dem Einfluß von Teslaströmen orangefarbene Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **28**, 697, 705; *B.* **41**, 4406).

Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B., J.), sehr leicht in Alkohol und Äther (J.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 690, 713. Die Lösungen in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther fluorescieren im Tageslicht violett bis blaugrün (K., *B.* **41**, 4406).

Beim Durchleiten von 2-Methyl-indol durch ein glühendes Rohr erhält man Chinolin (PICTET, *B.* **38**, 1949). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **21**, 1930; *G.* **18**, 387). Alkalische Permanganat-Lösung oxydiert zu 2-Acetamino-benzoesäure (JACKSON, *B.* **14**, 885). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung an Bleielektroden (CARRASCO, *G.* **38** II, 305) oder bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (J., *B.* **14**, 883; POPE, CLARKE, *Soc.* **85**, 1331) 2-Methyl-indolin. Beim Überleiten von 2-Methyl-indol mit Wasserstoff über Nickel bei 200° entsteht o-Toluidin (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 700; *G.* **36** II, 513). Wird durch Brom in Chloroform in 2.3.5.7-Tetrabrom-2-methyl-indolin (S. 281) übergeführt (BRUNCK, *A.* **272**, 208). Gibt bei der Einw. von Jod in Gegenwart von verd. Kalilauge (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4007) oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (OSWALD, *H.* **60**, 290) 3-Jod-2-methyl-indol. Färbt sich in Eisessig-Lösung bei Einw. von Natriumnitrit dunkelrot; auf Zusatz von Wasser fällt ein rotbrauner Niederschlag aus (E. FISCHER, *A.* **236**, 128; vgl. J., *B.* **14**, 880). Bei Behandlung von 2-Methyl-indol mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung entsteht 3-Oximino-2-methyl-indolenin (Syst. No. 3184) (SPICA, ANGELICO, *G.* **29** II, 54). Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Rotfärbung (B., J.; J.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220—230° erhält man Anilin und eine Verbindung $C_{10}H_9N$ (S. 313) (MAGNANINI, *G.* **17**, 247; *B.* **20**, 2609). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid entsteht etwas Chinolin (E. FISCHER, STECHE, *B.* **20**, 819). — Bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Methyl-indol erhält man 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid bezw. 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin, wobei als Zwischenprodukte 2.3-Dimethyl-indol und 2.3.3-Trimethyl-indolenin anzunehmen sind (BRUNNER, *B.* **31**, 612, 1943; *M.* **21**, 162; CIAMICIAN, *B.* **37**, 4227; vgl. E. FISCHER, STECHE, *B.* **20**, 818, 2199; *A.* **242**, 353; ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2303; *G.* **20**, 711; **21** II, 309; FI., J. MEYER, *B.* **23**, 2628; CIAMICIAN, *B.* **29**, 2460; PLANCHER, *B.* **31**, 1488; PICCININI, *G.* **28** II, 87). Bei der Einw. von Äthyljodid auf 2-Methyl-indol entstehen 2-Methyl-3-äthyl-indol, 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin und 2-Methyl-1.3.3-triäthyl-indoleniniumjodid bezw. 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin (FI., ST., *B.* **20**, 2200; *A.* **242**, 359; CIA., PL., *B.* **29**, 2475; *G.* **27** I, 391; PIC., *G.* **28** II, 89; PL., *B.* **31**, 1488; *G.* **28** II, 333, 343). Bei Behandlung von 2-Methyl-indol mit Chloroform und Natriumäthylat-Lösung erhält man 3-Chlor-2-methyl-chinolin (MAGNANINI, *G.* **17**, 249; *B.* **20**, 2609) und 2-Methyl-3-formyl-indol (PLANCHER, PONTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 131). 2-Methyl-indol reagiert mit Nitrosobenzol in siedender alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen alkoh. Kalilauge unter Bildung von 3-Phenylimino-2-methyl-indolenin (Syst. No. 3184) (ANGELI, MORELLI, *R. A. L.* [5] **17** I, 702). Analog verläuft die Reaktion mit p-Nitroso-dimethylanilin unter Bildung von 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-2-methyl-indolenin (Syst. No. 3184) (A., M.). 2-Methyl-indol reagiert mit Formaldehyd-Lösung unter Bildung von Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3489) (VOISENET, *Bl.* [4] **5**, 738, 739; v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 256). Über die Einw. von Formaldehyd auf 2-Methyl-indol in Gegenwart von Salzsäure vgl. GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 137; VOI., *Bl.* [4] **5**, 740. Beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Paraldehyd und etwas Zinkchlorid auf 100° entsteht α.α-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äthan (Syst. No. 3489) (E. FISCHER, *B.* **19**, 2988; *A.* **242**, 376). Läßt man äquimolekulare Mengen 2-Methyl-indol und Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure aufeinander einwirken, so entsteht 2-Methyl-3-benzal-indolenin (Syst. No. 3089) (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2646). Beim Erwärmen von 2 Tln. 2-Methyl-indol mit 1 Tl. Benzaldehyd auf 100° erhält man Phenyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3493) (E. FISCHER, *B.* **19**, 2988; *A.* **242**, 373). Bei der Einw. von Amylformiat und Natriumäthylat in Äther entsteht 2-Methyl-3-formyl-indol (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 382; II, 792). Mit Essigester und Natriumäthylat in Äther entsteht α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-α-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-äthan (Syst. No. 3490) (ANG., MAR., *R. A. L.* [5] **16** II, 794). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhält man als Hauptprodukt 2-Methyl-3-acetyl-indol (Syst. No. 3184) neben 1-Acetyl-2-methyl-indol (S. 313) (MAGNANINI, *G.* **18**, 95; *B.* **21**, 1936; vgl. JACKSON, *B.* **14**, 880; E. FISCHER, *A.* **242**, 378). Beim Erwärmen gleicher Teile Benzoylchlorid und 2-Methyl-indol in Gegenwart von etwas Zinkchlorid im Wasserbad erhält man 2-Methyl-3-benzoyl-indol (Syst. No. 3188) und das Hydrochlorid des Dimethylrosindols

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C\\N\end{matrix}{\gg}C\cdot CH_3 \quad C(C_6H_5) \quad CH_3\cdot C{\ll}\begin{matrix}C\\NH\end{matrix}{>}C_6H_4$$

(Syst. No. 3494) (E. FISCHER, WAGNER, *B.* **20**, 815). Gibt mit Hippurylchlorid in Gegenwart von Magnesiumoxyd 3-Hippuryl-2-methyl-indol (Syst. No. 3427) (E. FISCHER, KAAS, *B.* **39**, 1276). Mit Oxalsäurediäthylester und Natrium in Äther erhält man 2-Methyl-indolyl-(3)-glyoxylsäureäthylester (Syst. No. 3366) (ANG., MAR., *R. A. L.* [5] **16** II, 793). Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. 2-Methyl-indol in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER,

B. **19**, 2989; *A.* **242**, 381) oder von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol 2-Methyl-indol im Rohr auf 150° (RENZ, *B.* **37**, 1223) erhält man 2-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-indol (Syst. No. **3366**). Beim Erhitzen von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol 2-Methyl-indol auf 185—190° erhält man ein Indophthalon, das vielleicht ein Gemisch von symm. und asymm. Indophthalon darstellt (RE., *B.* **37**, 1223). Beim Erhitzen von 1 Mol Phthalylchlorid mit 2 Mol 2-Methyl-indol in wenig Benzol auf 150—160° entsteht asymm. (?) Indophthalon vom Schmelzpunkt 212° (Syst. No. 4558) (RENZ, *B.* **37**, 1221; vgl. ODDO, *G.* **56** [1926], **437**; OD., PEROTTI, *G.* **56**, 442). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in ein erhitztes Gemisch von 2-Methyl-indol und Natrium erhält man 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) (CIAMICIAN, MAGNANINI, *G.* **18**, 60; *B.* **21**, 1925). Überführung von 2-Methyl-indol in einen rotvioletten Farbstoff mit Hilfe von Glyoxylsäure: GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 136. Reagiert mit Aminoketonen vom Typus des 4.4'-Diamino-benzophenons, mit den entsprechenden Thioketonen oder mit Auraminen unter Bildung von Leukobasen roter bis violetter basischer Farbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 121837, 128904; *C.* **1901** II, 80; **1902** I, 740; *Frdl.* **6**, 235, 244). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat 3-Phenylhydrazono-2-methyl-indolenin (3-Benzolazo-2-methyl-indol, Syst. No. **3184**) (WAGNER, *A.* **242**, 384). Reagiert mit p-Diazobenzolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung unter Farbstoffbildung (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4004 Anm. 4).

Wird 2-Methyl-indol Hunden oder Kaninchen injiziert, so liefert ihr Harn bei Luftzutritt einen roten Farbstoff (BENEDICENTI, *H.* **53**, 190; **62**, 397).

Verwendung von 2-Methyl-indol zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 141354, 160674, 163141; *C.* **1903** I, 1198; **1905** II, 186, 1063; *Frdl.* **7**, 362; **8**, 554, 555. Verwendung zur Herstellung künstlicher Blütenöle: HEINE & Co., D. R. P. 139869; *C.* **1903** I, 859.

2-Methyl-indol färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 188; J., *B.* **14**, 880). Farbreaktionen mit verschiedenen Zuckern: GNEZDA, *C. r.* **148**, 485, 964. 2-Methyl-indol gibt in siedender ätherischer Lösung mit Chloranil eine violette Färbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667).

$C_9H_9N + HI$. Flockiger Niederschlag; wird durch Wasser sofort zerlegt (WAGNER, *A.* **242**, 388). — $2C_9H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Gelbe Nadeln. Wird durch kaltes Wasser in seine Bestandteile zerlegt (JACKSON, *B.* **14**, 880). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_9H_9N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nädelchen. F: 115° bis 116°; schwer löslich in kaltem Alkohol (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 412; *G.* **37** II, 5). — Pikrat. Gelbrote Nadeln (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 188).

Verbindung $C_{10}H_9N$. *B.* Entsteht neben Anilin bei 6—7-stündigem Erhitzen von 2-Methyl-indol mit konz. Salzsäure auf 220—230° (MAGNANINI, *G.* **17**, 247; *B.* **20**, 2609). — Flüssig. Kp: 250°. Riecht wie Chinolin. — $C_{10}H_9N + HCl + AuCl_3$. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$.

1.2-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\begin{matrix}<CH\\<N(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetonmethylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 129) mit trocknem Zinkchlorid auf 130° (DEGEN, *A.* **236**, 153). Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3254) auf 200° bis 205° (D., *A.* **236**, 158). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56°; destilliert unzersetzt; sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin (D.). Leicht löslich in konz. Salzsäure (D.). — Bei der Kondensation mit MICHLERschem Hydrol (Bd. XIII, S. 698) entsteht die Leukoverbindung eines violetten Farbstoffs (BAYER & Co., D. R. P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239). Gibt die Fichtenspanreaktion (D.).

1-Allyl-2-methyl-indol $C_{12}H_{13}N = C_6H_4\begin{matrix}<CH\\<N(CH_2\cdot CH:CH_2)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Allyl-2-methyl-indol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3254) auf 170—180° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2178). — Öl. Gibt die Fichtenspanreaktion.

1-Acetyl-2-methyl-indol $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4\begin{matrix}<CH\\<N(CO\cdot CH_3)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-Methyl-3-acetyl-indol (Syst. No. 3184) beim Kochen von 2-Methyl-indol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (MAGNANINI, *G.* **18**, 95; *B.* **21**, 1936). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp_{40}: 200—210°. — Wird von Kaliumpermanganat-Lösung zu 2-Acetamino-benzoesäure oxydiert. Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Indol-carbonsäure-(2). Wird durch Kochen mit konz. Kalilauge in Essigsäure und 2-Methyl-indol zerlegt.

2-Methyl-indol-carbonsäure-(1)-anilid (?) $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4\begin{matrix}<CH\\<N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C\cdot CH_3$ (?). *B.* Entsteht neben einer in Alkohol schwer löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 235° beim Kochen von 2-Methyl-indol mit Phenylisocyanat (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 262). — Blättchen (aus Xylol). F: 170°. Unlöslich in Wasser, Eisessig, Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich.

3-[2-Methyl-indolyl-(1)]-6.7-dimethoxy-phthalid(?), Opiansäuremethylketolid(?) $C_{19}H_{17}O_4N = C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N}{}}>C\cdot CH_3 \quad O<\overset{OC}{\underset{HC}{}}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(?)$. *B.* Bei 24-stündigem Stehenlassen der alkoh. Lösung von 1 Mol Opiansäure (Bd. X, S. 990) mit 1 Mol 2-Methyl-indol (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2035). — Nadeln. F: 194°. Unlöslich in Soda-Lösung und in sehr verd. Salzsäure.

3-Chlor-2-methyl-indol $C_9H_8NCl = C_6H_4<\overset{CCl}{\underset{NH}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Sulfurylchlorid auf 2-Methyl-indol in absol. Äther bei 0° (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 102). — Schuppen (aus Petroläther). Besitzt penetranten Fäkalgeruch. F: 98° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in warmem Petroläther, schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in warmer Schwefelsäure, unlöslich in kalten verdünnten (bis 10%/₀igen) Alkalilaugen. Die Dämpfe rufen Schwindelgefühl hervor. Gibt die Fichtenspanreaktion.

5-Chlor-2-methyl-indol C_9H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Aceton-[4-chlor-phenylhydrazon] mit trocknem Zinkchlorid auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 127245; *C.* **1902** I, 154; *Frdl.* **6**, 237). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Durch Kondensation mit Auramin G erhält man einen tannierte Baumwolle, ferner Seide und Wolle rotviolett anfärbenden Farbstoff.

[Formel: Cl·C₆H₃ mit CH, NH, C·CH₃]

5-Chlor-1.2-dimethyl-indol $C_{10}H_{10}NCl = C_6H_3Cl<\overset{CH}{\underset{N(CH_3)}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Verschmelzen von nicht näher beschriebenem Aceton-[methyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon] mit Zinkchlorid (B. & Co., D. R. P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239). — Blättchen (aus 80%igem Alkohol) von angenehmem Geruch. F: 67°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. & Co.

1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-indol $C_{11}H_{12}NCl = C_6H_3Cl<\overset{CH}{\underset{N(C_2H_5)}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Verschmelzen von nicht näher beschriebenem Aceton-[äthyl-(4-chlor-phenyl)-hydrazon] mit Zinkchlorid (B. & Co., D. R. P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239). — Tafeln (aus Ligroin) von anisartigem Geruch. F: 74°. — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. & Co.

3-Jod-2-methyl-indol $C_9H_8NI = C_6H_4<\overset{CI}{\underset{NH}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Jod auf 2-Methyl-indol in Gegenwart von verd. Kalilauge (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4007) oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (OSWALD, *H.* **60**, 290). — Blättchen (aus Benzol oder aus Alkohol + verd. Essigsäure). Riecht skatolartig (P., G.). F: 82° (P., G.; O.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (O.). — Zersetzt sich am Licht unter Violettfärbung (O.). Salpetrige Säure spaltet schon in sehr verd. Lösung Jod ab (O.). Gibt mit Glyoxylsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine intensiv blaue Färbung (O.). — Pikrat. Rotbraune Nadeln. F: 107° (Zers.) (P., G.).

3-Nitroso-2-methyl-indol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<\overset{C(NO)}{\underset{NH}{}}>C\cdot CH_3$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2-methyl-indolenin $C_6H_4<\overset{C(:N\cdot OH)}{\underset{N}{}}>C\cdot CH_3$, Syst. No. 3184.

3-Nitro-2-methyl-indol bezw. 3-Isonitro-2-methyl-indolenin $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4<\overset{C(NO_2)}{\underset{NH}{}}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\overset{C(:NO_2H)}{\underset{N}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitroso-2-methyl-indol (Syst. No. 3184) mit alkal. Permanganat-Lösung (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 275). Bei mehrtägigem Aufbewahren einer unter Kühlung mit Natrium, Äthylnitrat und etwas Alkohol versetzten Lösung von 2-Methyl-indol in Äther (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **12** I, 345; ANGELICO, VELARDI, *R. A. L.* [5] **13** I, 242; *G.* **34** II, 61). — Gelbe, violett schimmernde Schuppen (aus siedendem Alkohol). F: ca. 248° (Zers.) (ANGELICO, V.).

1-Äthyl-3-nitro-2-methyl-indol $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\overset{C(NO_2)}{\underset{N(C_2H_5)}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-Nitro-2-methyl-indol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (ANGELICO, VELARDI, *G.* **34** II, 62). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (ANGELICO, V.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol entsteht 1-Äthyl-3-amino-2-methyl-indol (Syst. No. 3395) (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 150; *G.* **36** II, 62).

Bz-Nitro-2-methyl-indol $C_9H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-indol bei Einw. von Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von etwas Harnstoff unter starker Kühlung (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 268). — Gelbe Prismen. F: 170°. Unlöslich

in kaltem Wasser, in Ligroin und Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

1 - Äthyl - Bz.Bz - dibrom - 3 - nitro - 2 - methyl - indol $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2<\substack{C(NO_2)\\N(C_2H_5)}>C \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 1-Äthyl-3-nitro-2-methyl-indol in Eisessig (ANGELICO, VELARDI, *G.* **34** II, 63). — Rötliche Blättchen (aus Alkohol). F: 203°.

Bz.Bz.Bz-Tribrom-3-nitro-2-methyl-indol $C_9H_5O_2N_2Br_3 = C_6HBr_3<\substack{C(NO_2)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 3-Nitro-2-methyl-indol in Eisessig (A., V., *G.* **34** II, 63). — Rötliche Krystalle (aus Xylol). F: 290° (Zers.).

3.Bz-Dinitro-2-methyl-indol $C_9H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_3<\substack{C(NO_2)\\NH}>C \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2-Methyl-indol in gekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (ZATTI, *G.* **19**, 260). Beim Erhitzen von 3-Nitro-2-methyl-indol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **12** I, 346; ANGELICO, VELARDI, *R. A. L.* [5] **13** I, 243; *G.* **34** II, 64). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 260° (A., V.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, löslich in warmem Alkohol; löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten (Z.).

Wahrscheinlich identisch mit vorstehender Verbindung ist ein Dinitro-2-methyl-indol, das v. WALTHER, CLEMEN (*J. pr.* [2] **61**, 276) beim Erwärmen von 2-Methyl-indol mit Salpetersäure (D: 1,38) erhielten. — Bräunlichgelbe Krystalle (aus heißem 50%igem Alkohol). F: 268°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, in Ligroin und Petroläther.

5. *3-Methyl-indol, β-Methyl-indol, Skatol* $C_9H_9N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\NH}>CH$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Im Stammholz von Celtis reticulosa (DUNSTAN, *Pharm. J.* [3] **19**, 1010; *Chem. N.* **59**, 291; HERTER, *J. biol. Chem.* **5**, 489; *C.* **1909** I, 1418). Im faulenden Holz von Celtis Durandii (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1903**, S. 80; April **1914**, S. 124). Im Zibet von der afrikanischen Zibetkatze (Viverra Civetta) (WALBAUM, *B.* **33**, 1904). Im Dickdarm des Pferdes, im Panseninhalt des Rindes (TAPPEINER, *B.* **14**, 2383). Skatol bildet den hauptsächlichsten flüchtigen Bestandteil der menschlichen Fäzes (BRIEGER, *B.* **10**, 1030; *J. pr.* [2] 17, 129). Über das Vorkommen und die Bedingungen der Bildung von Skatol in den menschlichen Eingeweiden vgl. HERTER, *J. biol. Chem.* **4**, 101; *C.* **1908** I, 1193. Entsteht aus Eiweißstoffen durch Fäulnis oder Pankreasverdauung (NENCKI, *J. pr.* [2] **20**, 467; *H.* **4**, 372; BRIEGER, *B.* **12**, 1986; *H.* **4**, 414; E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 649; STÖCKLY, *J. pr.* [2] **24**, 18; E. SALKOWSKI, *H.* **8**, 420). Findet sich in putriden Eitermassen (BRIEGER, *H.* **5**, 366). Weitere Angaben über Bildung von Skatol bei der Fäulnis von Eiweißstoffen finden sich bei ZEMPLÉN in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 869. Entsteht aus Eiweiß auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (NENCKI, *B.* **10**, 1033; *J. pr.* [2] **17**, 99; vgl. KÜHNE, *B.* **8**, 206; ENGLER, JANECKE, *B.* **9**, 1414). — Beim Erhitzen von Glycerin mit Anilin und Zinkchlorid erst auf 160—170°, dann auf 240° (O. FISCHER, GERMAN, *B.* **16**, 710). Bei der trocknen Destillation von 3-nitro-4-isopropyl-benzoesaurem Barium mit Zinkpulver oder Eisenfeilspänen (FILETI, *G.* **13**, 358) oder besser bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze von 3-Amino-4-isopropyl-benzoesäure und 3-Nitro-4-isopropyl-benzoesäure mit Bariumhydroxyd (FIL., *G.* **13**, 359). Aus 2-Acetyl-anilinoessigsäure-äthylester (Bd. XIV, S. 44) beim Erhitzen mit Natronkalk oder beim Kochen mit Natrium in Toluol, im letzten Fall neben 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (CAMPS, *B.* **32**, 3234). — Beim Behandeln von Propionaldehyd-phenylhydrazon mit der gleichen Menge trocknem Zinkchlorid, zuletzt im Ölbad bei 180° (E. FISCHER, *B.* **19**, 1566; *A.* **236**, 138; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 153). — Beim Erhitzen von 2 Mol 2.3-Dihydro-skatol (S. 282) mit 1 Mol Silbersulfat in Gegenwart von Kieselgur (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 827). Beim Erhitzen von 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (WISLICENUS, ARNOLD, *A.* **246**, 335). Beim Erhitzen von [Indolyl-(3)]-essigsäure über den Schmelzpunkt (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **13**, 192, 2217; *H.* **9**, 14; ELLINGER, *B.* **37**, 1807). Entsteht aus Tryptophan (Syst. No. 3436) bei der Kalischmelze oder bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien (HOPKINS, COLE, *C.* **1903** II, 1011). — Bei 12-stündigem Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Nickel und Wasserstoff im Druckrohr auf 275—280° (PADOA, SCAGLIARINI, *R. A. L.* [5] **17** I, 730; *G.* **39** I, 379). Entsteht in geringer Menge beim Destillieren von salzsaurem Strychnin (Syst. No. 4793) mit Kalk (STOEHR, *B.* **20**, 811, 1108; LÖBISCH, MALFATTI, *M.* **9**, 629). — *Darstellung:* E. FISCHER, *A.* **236**, 138; ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43** [1910], 2302; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911** II, 1080; *Frdl.* **10**, 332. — Trennung von Indol mit Hilfe von Naphtho-

chinon-(1.2)-sulfonsäure-(4), die sich nur mit Indol verbindet: HERTER, FOSTER, *J. biol. Chem.* **2**, 267; *C.* **1907** I, 70.

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Skatol besitzt einen sehr intensiven und anhaftenden, an Fäzes erinnernden Geruch (E. FISCHER, *A.* **236**, 139). Blättchen (aus Ligroin oder Wasser). F: 95° (NENCKI, *J. pr.* [2] **20**, 468; *H.* **4**, 372; FI., *A.* **236**, 138). Kp_{755}: 265—266° (korr.) (FI.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1169,7 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 969; *A. ch.* [7] **17**, 448). 1 l Wasser von 16° löst ca. 0,45 g Skatol (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4008). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 690, 712.

Beim Leiten von Skatol-Dampf durch ein glühendes Rohr entsteht Indol (FILETI, *G.* **13**, 378). Einw. von Jod auf Skatol: PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4003, 4008. Liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure 2.3-Dihydro-skatol (S. 282) (E. FISCHER, *B.* **19**, 1566; *A.* **236**, 139; WENZING, *A.* **239**, 242). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Skatol in Äther bildet sich 2-Chlor-3-methyl-indol (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 330). Liefert in kalter eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat (E. FI., *A.* **236**, 140). Wird aus der Lösung in warmer verd. Salpetersäure beim Erkalten unverändert ausgeschieden; zersetzt sich beim Kochen mit Salpetersäure (BRIEGER, *B.* **10**, 1030; *J. pr.* [2] **17**, 131). Beim Schmelzen mit Ätzkali erhält man Indol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3254) sowie wenig Indol-carbonsäure-(2) und Indol (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* **21**, 673; C., ZATTI, *B.* **21**, 1933; *G.* **18**, 392). Skatol liefert bei der Einw. von Chloroform und Natriumäthylat-Lösung (MAGNANINI, *G.* **17**, 252; *B.* **20**, 2612) oder Chloroform und alkoh. Kalilauge (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **39**, 4388) 3-Chlor-4-methyl-chinolin. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in ein geschmolzenes Gemisch von Skatol und Natrium erhält man 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) (CIAMICIAN, MAGNANINI, *G.* **18**, 60; *B.* **21**, 1927). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 3-Methyl-indol auf 100° bildet sich Phenyl-bis-[3-methyl-indolyl-(2)]-methan (Syst. No. 3493) (WENZING, *A.* **239**, 241; PASSERINI, BONCIANI, *G.* **63** [1933], 142).

Physiologisches Verhalten, Verwendung.

Skatol wird von Kaninchen (BRIEGER, *B.* **12**, 1988) und Hunden (BRIEGER, *H.* **4**, 416) anscheinend als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden (vgl. MESTER, *H.* **12**, 130; GROSSER, *H.* **44**, 328). Der Harn von Kaninchen (BR., *B.* **10**, 1031; **12**, 1988; *J. pr.* [2] **17**, 137) und Hunden (BR., *H.* **4**, 418) enthält ferner nach Verabreichung von Skatol eine Verbindung, die auf Zusatz von Säure an der Luft einen roten Farbstoff (Skatolrot) abscheidet (BR., *H.* **4**, 418; MESTER, *H.* **12**, 138; PORCHER, HERVIEUX, *C. r.* **138**, 1725; *C.* **1905** I, 904; *H.* **45**, 488; GROSSER, *H.* **44**, 330) und auch im normalen Menschenharn vorkommt (STAAL, *H.* **46**, 236). Der Farbstoff ist von Indirubin verschieden (ROSIN, *J.* **1891**, 2316; ST., *H.* **46**, 246), vielleicht aber mit Urorosein (Syst. No. 3254) identisch (P., H., *H.* **45**, 494; ST., *H.* **46**, 258, 262; vgl. HERTER, *J. biol. Chem.* **4**, 247; *C.* **1908** I, 1297).

Verwendung zur Herstellung künstlicher Blütenöle: HEINE & Co., D. R. P. 139869; *C.* **1903** I, 859.

Analytisches.

Skatol gibt die Fichtenspanreaktion (FILETI, *G.* **13**, 360; E. FISCHER, *A.* **236**, 140; STOEHR, *B.* **20**, 1109). Beim Erwärmen von Skatol mit Schwefelsäure entsteht eine purpurrote Lösung (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* **21**, 1928; *G.* **18**, 384). Eine mit Nitroprussidnatrium versetzte Lösung von Skatol wird auf Zusatz von Natronlauge intensiv gelb; versetzt man dann die Lösung mit Eisessig und erhitzt einige Minuten zum Sieden, so tritt Violettfärbung auf (E. SALKOWSKI, *H.* **8**, 448; vgl. BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **19**, 533). Versetzt man eine Skatol-Lösung mit (aldehydfreiem) Methylalkohol und unterschichtet mit konzentrierter, eine Spur Ferrisalz enthaltender Schwefelsäure, so bildet sich ein violettroter Ring (SASAKI, *Bio. Z.* **23**, 402; **29** [1910], 395). Farbreaktionen mit Kohlenhydraten: WEEHUIZEN, *C.* **1907** I, 134; GNEZDA, *C. r.* **148**, 486, 964. Gibt mit Formaldehyd-Lösung und konz. Schwefelsäure eine gelbe oder braune Färbung (KONTO, *H.* **48**, 185; vgl. BLU., *Bio. Z.* **19**, 533); enthält die angewandte Schwefelsäure eine Spur von Ferrisalz oder einer anderen oxydierenden Substanz, so tritt Rotfärbung auf (DAKIN, *J. biol. Chem.* **2**, 296). Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Skatol mit 1%iger alkoholischer Benzaldehyd-Lösung und schichtet Ferrisulfat enthaltende, verdünnte Schwefelsäure darunter, so tritt allmählich eine blauviolette Zone auf (REICHL, *M.* **11**, 156). Beim Zufügen von alkoh. Vanillin-Lösung und konz. Salzsäure zu einer Skatol-Lösung entsteht eine purpurrote bis violettrote Färbung, die auf Zusatz von verd. Natriumnitrit-Lösung in Blauviolett übergeht (BLU., *Bio. Z.* **19**, 527; vgl. STEENSMA, *H.* **47**, 27). Versetzt man eine Skatol-Lösung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd-Lösung und rauchender Salzsäure, so entsteht eine violettrote Färbung; auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung wird die Färbung blau (BLU., *Bio. Z.* **19**, 525; vgl. SCHMIDT, *C.* **1903** I, 1443;

STEENSMA, *H.* **47**, 26). Farbreaktionen mit anderen Aldehyden: REICHL, *M.* **11**, 157; STEENSMA, *H.* **47**, 27; GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 133; BLU. Skatol gibt in siedender ätherischer Lösung mit Chloranil eine rosa Färbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667). Sehr verd. Glyoxylsäure-Lösung erzeugt in einer Skatol-Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (DAKIN, *J. biol. Chem.* **2**, 291; BLU., *Bio. Z.* **19**, 532; vgl. GRANSTRÖM, *B. Ph. P.* **11**, 133). — Bestimmung neben Indol: HERTER, FOSTER, *J. biol. Chem.* **2**, 267; *C.* **1907** I, 70.

Salze und additionelle Verbindungen des Skatols.

$2C_9H_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 167—168°; unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (WENZING, *A.* **239**, 240). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_9H_9N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln. F: 112—113° (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **16** I, 412; *G.* **37** II, 5). — Pikrat $C_9H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (NENCKI, *J. pr.* [2] **20**, 468); orangerote Krystalle (SISLEY, *Bl.* [4] **3**, 923).

1.3-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<\frac{C(CH_3)}{N(CH_3)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von Propylidenmethylphenylhydrazin mit Zinkchlorid auf 135° (DEGEN, *A.* **236**, 163). Beim Erhitzen von [1-Methyl-indolyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3254) auf 200—220° (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** I, 316). — Flüssig. — Pikrat. Purpurrote Nadeln. F: 143—144° (P.).

2-Chlor-3-methyl-indol $C_9H_8NCl = C_6H_4<\frac{C(CH_3)}{NH}>CCl$. *B.* Bei Zusatz von Sulfurylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Skatol in Äther (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 330). — Farblose, nach einiger Zeit gelb werdende Blättchen (aus Petroläther). F: 112°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser; unlöslich in kalter 10%iger Kalilauge, löslich in kalter konz. Schwefelsäure unter schwacher Gelbfärbung.

6. ***5-Methyl-indol*** C_9H_9N, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) auf 235° bis 240° (RASCHEN, *A.* **239**, 226). — Nadeln (aus Wasser). F: 58,5° (unkorr.); ist mit Wasserdampf flüchtig; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (R.). — Wird 5-Methyl-indol Hunden oder Kaninchen subcutan injiziert, so bildet sich im Harn bei Luftzutritt ein indigoartiger Farbstoff (BENEDICENTI, *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 66). — Pikrat $C_9H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151° (unkorr.) (R.).

CH₃· CH CH NH

1.5-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_3<\frac{CH}{N(CH_3)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) auf 220—230° (HEGEL, *A.* **232**, 216). — Flüssig. Kp: 242—245°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot.

1-Äthyl-5-methyl-indol $C_{11}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_3<\frac{CH}{N(C_2H_5)}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) über den Schmelzpunkt (HEGEL, *A.* **232**, 218). — Flüssig. Kp: 253—255°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettrot.

7. ***1-Methyl-isoindol*** $C_9H_9N = C_6H_4<\frac{CH}{C(CH_3)}>NH$ bezw. desmotrope Isoindolenin-Formeln. *B.* Bei der Einw. von Zink und Salzsäure auf 1-Methyl-phthalazin (Syst. No. 3481) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3029). Aus 4-Chlor-1-methyl-phthalazin bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° (G., NEUMANN, *B.* **26**, 709) oder besser beim Behandeln mit Zink und Salzsäure (G., N., *B.* **26**, 710). — Unbeständiges Öl (G., N.). — $2C_9H_9N + 2HCl + ZnCl_2$ (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (G., N.). — $2C_9H_9N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 50°). Gelbe, schwer lösliche Nadeln (G., N.). — Pikrat $C_9H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag (G., N.).

4. Stammkerne $C_{10}H_{11}N$.

1. *?-Phenyl-Δ²-pyrrolin* $C_{10}H_{11}N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus γ-Phthalimidobutyrophenon beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 150° bis 155° oder durch kurzes Erwärmen mit 17%iger Kalilauge und Kochen des Reaktions-

produkts mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 517, 517 Anm.). — Bitter schmeckende Krystalle von starkem Geruch. F: 44—45°. Kp_{752}: 249° (korr.); Kp_{771}: 253° bis 253,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad 2-Phenyl-pyrrolidin. Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung γ-Benzamino-butyrophenon; beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 210° erhält man γ-Phthalimido-butyrophenon zurück. — $C_{10}H_{11}N + HCl$. Tafeln (aus Aceton oder Alkohol + Äther). F: 210°. — $2C_{10}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich bei ca. 200° dunkel. F: ca. 220° (Zers.). — Pikrat. F: 198° (Zers.). Schwer löslich.

2. ***2-Phenyl-Δ³-pyrrolin*** $C_{10}H_{11}N = \begin{matrix} HC{=}CH \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Das Hydrochlorid erhält man bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf β-Benzylamino-propionaldehyd-diäthylacetal (WOHL, B. 34, 1922). — $C_{10}H_{11}N + HCl$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 240° (korr.).

3. ***2-Methyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2-Methyl-1.2-dihydro-chinolin, 1.2-Dihydro-chinaldin*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH:CH \\ NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin, 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus N-Methyl-chinoliniumjodid und überschüssigem Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (FREUND, B. 37, 4672; F., RICHARD, B. 42, 1109). — Kp: 255—260° (korr.) (F., R.). n_D^{19}: 1,5883 (F., R., B. 42, 1113). Löst sich in Säuren mit gelbroter Farbe (F., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und 20%iger Salzsäure N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin (F., R.). — $2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln. F: 178° (F., R.). Zersetzt sich bei der Einw. von heißem Alkohol.

4. ***2-Methyl-chinolin-dihydrid-(x.x), 2-Methyl-x.x-dihydro-chinolin, x.x-Dihydro-chinaldin*** $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot C_9H_8N$.

Polymere Dihydrochinaldine s. bei Chinaldin, S. 390.

5. ***1-Methyl-isochinolin-dihydrid-(3.4), 1-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ C(CH_3):N \end{matrix}$. B. Bei Einw. von Phosphorpentoxyd auf Acetyl-β-phenäthylamin ohne Lösungsmittel (BISCHLER, NAPIERALSKI, B. 26, 1905) oder in siedendem Toluol (PICTET, KAY, B. 42, 1977). Beim Erhitzen von Acetyl-β-phenäthylamin mit Zinkchlorid auf 240° (B., N.). — Kp_{735}: 236° (P., K.); Kp: 237—242° (B., N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren (B., N.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (B., N.). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther) (P., K.). F: ca. 160°. — $2C_{10}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (B., N.); fast farblose Blättchen (aus Wasser); F: 223° (P., K.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure (B., N.). — Dichromat. Rote Nadeln. Zersetzt sich zwischen 150° und 160° (P., K.). — Pikrat. Tafeln (aus Alkohol). F: 188—190° (P., K.).

6. ***1-Methyl-isochinolin-dihydrid-(1.2), 1-Methyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH(CH_3)\cdot NH \end{matrix}$.

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH(CH_3)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus N-Methyl-isochinoliniumjodid und Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (FREUND, BODE, B. 42, 1758). — Kp_{20}: 150°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1.2-Dimethyl-1.2.3.4.-tetrahydro-isochinolin. — $2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 167°.

7. ***3-Äthyl-indol(?), β-Äthyl-indol(?)*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle\begin{matrix} C(C_2H_5) \\ NH \end{matrix}\rangle CH$ (?).

a) Präparat von Pictet, Duparc. Zur Konstitution vgl. ODDO, G. 41 I [1911], 232; v. BRAUN, BAYER, B. 58 [1925], 391; KORCZYNSKI, BRYDOWNA, KIERZEK, G. 56 [1926], 905. — B. In schlechter Ausbeute bei der Destillation von Anilin mit 2 Mol Milchsäure unter Zusatz von Zinkchlorid (P., D., B. 20, 3416). — Hellgelbes, fäkalartig riechendes Öl. Kp_{730}:

282—284° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Unlöslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rot. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung hauptsächlich harzige Produkte und geringe Mengen eines bei 140° schmelzenden Produktes [Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln]. Bei Einw. von Chlorwasserstoff in Äther erhält man ein Hydrochlorid. Gibt mit salpetriger Säure anscheinend ein Nitrosamin. — Die alkoh. Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rosa. Mit Brom in Chloroform entsteht eine permanganatähnliche Färbung. — Pikrat. Rote Flocken (aus Benzol + Ligroin). F: 143°.

b) Präparat von Plancher, Carrasco. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, BAYER, *B.* **58** [1925], 391; BARGER, SCHOLZ, *Soc.* **1933**, 614. — *B.* Aus Butyraldehyd-phenylhydrazon und Zinkchlorid in siedendem absolutem Alkohol (PL., C., *R. A. L.* [5] **14 II**, 33). — Fäkalartig riechende Schuppen (aus Ligroin). F: 43°. — Gibt beim Erhitzen mit Äthyljodid im Autoklaven auf 120° und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Natronlauge 1.3.3-Triäthyl-2-äthyliden-indolin. — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 114—115°.

8. ***2.3-Dimethyl-indol, α.β-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 826) oder Methyl-[α-brom-äthyl]-keton (RICHARD, *C. r.* **145**, 131) auf dem Wasserbad oder mit β-Brom-lävulinsäure auf höchstens 100° (WOLFF, *B.* **20**, 429; **21**, 123). Aus Methyläthylketon-phenylhydrazon (E. FISCHER, *A.* **236**, 129) oder Isobutyraldehyd-phenylhydrazon (BRUNNER, *M.* **16**, 185) beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° bezw. 140—150°. Entsteht auch als Nebenprodukt beim Erwärmen von Methylisopropylketon-phenylhydrazon mit Zinkchlorid in Alkohol (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* **29 I**, 107, 110). Durch Oxydation von 2.3-Dimethyl-indolin mit Silbersulfat (CARRASCO, *G.* **38 II**, 305). Bei der Destillation von 3.3-Dimethyl-indolin-hydrochlorid mit Zinkstaub (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2471; *G.* **27 I**, 348). Aus dem Zinkchlorid-Doppelsalz des 3.3-Dimethyl-indolenins (S. 321) beim Erwärmen oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren (BRUNNER, *M.* **16**, 852, 854). Beim Kochen von trimerem 3.3-Dimethyl-indolenin (S. 321) mit Mineralsäuren (BR., *M.* **16**, 856, 860). Durch Erhitzen von 2-Methyl-indol-essigsäure-(3) auf 220—230° (E. F., *A.* **236**, 151; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 153). — Indolähnlich riechende Blätter (aus verd. Alkohol, Ligroin oder Wasser). F: 107—109° (V.), 107—108° (W.), 106° (unkorr.) (E. F.). Kp: ca. 280—282° (V.), 285° (korr.) (W., *B.* **21**, 124); Kp_{750}: 285° (korr.) (E. F.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (E. F.; W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser und kaltem Ligroin (E. F.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure (W.) und konz. Salzsäure (W.; E. F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol (STECHE, *A.* **242**, 371) oder bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Blei-Elektroden bei 60° (CA., *G.* **38 II**, 304) 2.3-Dimethyl-indolin. Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure 1-Nitroso-2.3-dimethyl-indol (E. F., *A.* **236**, 131; WOLFF, *B.* **21**, 125). Reagiert mit Methyljodid bei 100° (W., *B.* **21**, 125) oder in Methanol bei 100° (E. F., ST., *A.* **242**, 364) unter Bildung von 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325) (vgl. dazu E. F., MEYER, *B.* **23**, 2628; BRUNNER, *B.* **31**, 612, 1943; *M.* **21**, 156; PLANCHER, *B.* **31**, 1488), mit Äthyljodid bei 60—85° unter Bildung von 2.3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin (PL., *R. A. L.* [5] **9 I**, 119). Beim Erwärmen mit Chloroform und Natriumäthylat-Lösung erhält man 2.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-indolenin und 3-Chlor-2.4-dimethyl-chinolin (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13 I**, 575; **14 I**, 163). — Verbindung mit Pikrylchlorid. F: 138° (PADOA, CHIAVES, *R. A. L.* [5] **16 II**, 765; *G.* **38 I**, 239). — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle oder braune Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (WOLFF, *B.* **21**, 125; PLANCHER, BETTINELLI, *G.* **29 I**, 111). Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol mit roter Farbe, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

1.2.3-Trimethyl-indol $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Methyläthylketon-methylphenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 180° (DEGEN, *A.* **236**, 162). Aus 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin (S. 321) beim Kochen mit konz. Salzsäure (BRUNNER, *M.* **17**, 265) oder beim Erhitzen mit rotem Phosphor und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2470; *G.* **27 I**, 344). Durch Destillation von 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325) im Kohlensäurestrom oder im Vakuum (CIAMICIAN, *B.* **27**, 3078; C., BOERIS, *G.* **24 II**, 301; **27 I**, 78; *B.* **29**, 2472). Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-essigsäure-(3) auf 210—215° (D., *A.* **236**, 160). — Blättchen. F: 18° (BR.). Kp_{750}: 283—284° (korr.) (BR.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser (D.). Leicht löslich in konz. Salzsäure; scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder ab (D.). — Einw. von Natriumnitrit in Eisessig: D. Reagiert mit Methyljodid im Rohr bei 100° unter Bildung von 1.2.3.3-Tetra-

methyl-indoleniniumjodid (C., Bo., *G.* **24** II, 306); mit Äthyljodid in Methanol bezw. Alkohol bei 110° erhält man analog 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid (S. 329) (C., Bo., *B.* **29**, 2474; *G.* **27** I, 81; Plancher, *G.* **28** II, 374), mit Isopropyljodid bei 95—100° 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleniniumjodid (S. 333) (P., *R. A. L.* [5] **11** II, 183). 1.2.3-Trimethyl-indol liefert beim Behandeln mit Chloroform und Natriumäthylat-Lösung bei 40—50° 1.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-2-methylen-indolin (S. 326) (P., Carrasco, *R. A. L.* [5] **14** I, 705). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 150° (D.).

1-Äthyl-2.3-dimethyl-indol $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3)\atop N(C_2H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Brom-lävulinsäure mit Äthylanilin (Wolff, *B.* **21**, 3363). — Indolartig riechendes, gelbliches Öl. Kp: 280—282° (unkorr.). Färbt sich beim Aufbewahren rot. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Wasser. — Einw. von Kaliumnitrit auf die Lösung in Eisessig: W. — Gibt beim Kochen mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat in Eisessig eine intensiv rote Färbung. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Ziemlich leicht löslich in Benzol mit roter Farbe.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-indol $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3)\atop N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Phenyl-2-oxy-3.3-dimethyl-indolin (S. 322) mit Salzsäure (D: 1,19) (Brunner, *M.* **21**, 178). — Dickflüssiges, schwach fluorescierendes Öl. Kp_{60}: 228—230°. Kp: ca. 335—340° (geringe Zers.). Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Liefert mit überschüssigem Methyljodid im Rohr bei 130° 1-Phenyl-2.3.3-trimethyl-indoleniniumjodid (S. 326). — Pikrat. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

1-Nitroso-2.3-dimethyl-indol $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{C(CH_3)\atop N(NO)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-indol und der berechneten Menge Natriumnitrit in Essigsäure (E. Fischer, *A.* **236**, 131). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61—62° (E. F.), 63° (Wolff, *B.* **21**, 125). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin, sehr schwer in Wasser (E. F.). — Bleibt bei kurzem Kochen mit Wasser unverändert (E. F.). Gibt bei der Reduktion mit Zink oder Zinn in Salzsäure 2.3-Dimethyl-indol zurück (E. F.; W.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure eine blauviolette Färbung (E. F.; W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die später in Gelb übergeht (W.). Zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Farbenreaktion (E. F.; W.).

9. ***2.4(?)-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Aceton-m-tolylhydrazon mit Zinkchlorid auf 180° (Plancher, Ciusa, *R. A. L.* [5] **15** II, 451; vgl. König, Becker, *J. pr.* [2] **85** [1912], 379). Durch Kochen von 2-Methyl-pyrrol mit Zinkacetat in Essigsäure (P., C., *R. A. L.* [5] **15** II, 449). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 2-Methyl-pyrrol und Aufbewahren des Reaktionsprodukts (Dimethyldipyrrol-hydrochlorid) mit verd. Schwefelsäure (Dennstedt, *B.* **21**, 3439; vgl. D., *B.* **24**, 2562). — Fäkalartig riechendes Öl (P., C.). Kp: ca. 275° (D., *B.* **21**, 3439); Kp_{30}: 180° (P., C.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., C.; D., *B.* **21**, 3439). Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren am Licht und an der Luft (P., C.). Löst sich in konz. Salzsäure und scheidet sich aus dieser Lösung beim Verdünnen wieder ab (D., *B.* **21**, 3439). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 190° 2.4(?)-Dimethyl-3-acetyl-indol (D., *B.* **24**, 2562). — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 155—156° (Zers.) (D., *B.* **21**, 3439), 158—159° (P., C.).

CH_3(?)
CH
NH C·CH_3

10. ***2.5-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Aceton-p-tolylhydrazon mit Zinkchlorid auf 180° (Raschen, *A.* **239**, 227). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 114—115° (unkorr.) (R.). Ist unzersetzt destillierbar (R.). Fast unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (R.). — Überführung in Farbstoffe: Bayer & Co., D. R. P. 127245; *C.* **1902** I, 154; *Frdl.* **6**, 237. Farbreaktionen der Lösung in verd. Alkohol: Benedicenti, *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 69. — Nach subcutaner Verabreichung von 2.5-Dimethyl-indol an Hunde oder Kaninchen gibt der Harn dieser Tiere mit Oxydationsmitteln rote Färbungen (Be.). — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 155° (unkorr.) (R.).

CH_3· CH
NH C·CH_3

1.2.5-Trimethyl-indol $C_{11}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_3<{CH\atop N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Aceton-[methyl-p-tolylhydrazon] durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° (Bayer & Co., D. R. P. 128660, 137117; *C.* **1902** I, 610; **1903** I, 109; *Frdl.* **6**, 240; **7**, 291). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56—57°; mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig; sehr leicht löslich in Ligroin (B. & Co., D. R. P. 128660). — Überführung in eine Sulfonsäure: B. & Co., D. R. P. 137117; in Farbstoffe: B. & Co., D. R. P. 128660.

1-Äthyl-2.5-dimethyl-indol $C_{12}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_3 <\substack{CH \\ N(C_2H_5)}> C \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von nicht näher beschriebenem Aceton-[äthyl-p-tolylhydrazon] mit Zinkchlorid auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 128660, 137117; *C.* **1902** I, 610; **1903** I, 109; *Frdl.* **6**, 239; **7**, 291). — Krystalle (aus Alkohol). F: 47°; ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (B. & Co., D. R. P. 128660). — Überführung in eine Sulfonsäure: B. & Co., D. R. P. 137117; in Farbstoffe: B. & Co., D. R. P. 128660.

11. ***3.3 - Dimethyl - indolenin, β.β - Dimethyl - indolenin*** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 <\substack{C(CH_3)_2 \\ N}> CH$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *M.* **17**, 254. — *B.* Das Zinkchlorid-Doppelsalz erhält man beim Erwärmen von Isobutyliden-phenylhydrazin mit Zinkchlorid in absol. Alkohol unter Durchleiten von trocknem Wasserstoff (B., *M.* **16**, 850, 855). Beim Zersetzen des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Kalilauge in der Kälte erhält man 3.3-Dimethyl-indolenin als ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, intensiv riechendes Öl, das sich an der Luft gelb färbt und nach kurzer Zeit, noch schneller in der Wärme, in die trimere Verbindung (s. u.) übergeht (B., *M.* **16**, 854). — Das Zinkchlorid-Doppelsalz zersetzt sich beim Erwärmen oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Bildung von 2.3-Dimethyl-indol (B., *M.* **16**, 852, 854). Es reagiert mit Bromwasser wie die trimere Verbindung (s. u.) (B., *M.* **16**, 862). — $2C_{10}H_{11}N + ZnCl_2 + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Blaßgelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). Reizt heftig zum Niesen; geruchlos. F: 170—172° (B., *M.* **16**, 852). Gibt den Krystallalkohol im Vakuum nicht ab. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Äther. Löst sich in verd. Mineralsäuren allmählich. Die Lösung färbt sich an der Luft rötlich. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Durch Einw. von Pikrinsäure auf monomeres oder trimeres 3.3-Dimethyl-indolenin in Äther (B., *M.* **16**, 861). Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 135,5° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther.

Trimeres 3.3-Dimethyl-indolenin $(C_{10}H_{11}N)_3$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (BRUNNER, *M.* **16**, 860). — *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen des Zinkchlorid-Doppelsalzes des 3.3-Dimethyl-indolenins mit überschüssiger verdünnter Kalilauge (BRUNNER, *M.* **16**, 855). — Monokline Tafeln (aus Alkohol) (B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 553). F: 215—216° (B., *M.* **16**, 857). Der Schmelzpunkt liegt nach Behandeln mit Lösungsmitteln oder nach mehrstündigem Erwärmen im Trockenschrank tiefer (B., *M.* **16**, 857). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und siedendem Ligroin, löslich in kaltem Benzol; löst sich in verd. Mineralsäuren langsam, leicht in konz. Säuren (B., *M.* **16**, 856). — Die Lösungen in kalten Mineralsäuren färben sich an der Luft rotbraun und liefern beim Kochen 2.3-Dimethyl-indol (B., *M.* **16**, 856, 860). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol oder besser in siedendem Amylalkohol 3.3-Dimethyl-indolin; bei der Reduktion mit Zinkstaub in warmem Eisessig entsteht außerdem 2.3-Dimethyl-indol (B., *M.* **16**, 864; **18**, 115). Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf die Lösung in kalter Salzsäure erhält man 5.7-Dibrom-3.3-dimethyl-oxindol (B., *M.* **16**, 862, 863; **18**, 113; B. und Mitarbeiter, *M.* **58** [1931], 375). — Die farblosen Lösungen in konzentrierter oder verdünnter Schwefelsäure geben mit Kaliumdichromat eine intensiv braune Färbung (B., *M.* **16**, 856). Die Lösung in konz. Salzsäure liefert mit konz. Eisenchlorid-Lösung eine gelbe, in Wasser leicht lösliche Fällung (B., *M.* **16**, 856).

1.3.3-Trimethyl-indoleniniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin** $C_{11}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Durch mehrtägige Einw. von Zinkchlorid auf Isobutyliden-methylphenylhydrazin in absol. Alkohol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, Fällen des Reaktionsprodukts mit Äther und Zersetzen des Niederschlags mit Kalilauge (BRUNNER, *M.* **17**, 255). Aus 1.3.3-Trimethyl-oxindol bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol (CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2469; *G.* **27** I, 341). — Krystalle (aus Petroläther oder Ligroin). Riecht schwach thymolartig, reizt die Schleimhäute (B.; C., P.). F: 97—98° (C., P.), 95° (B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (B.; C., P.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (B.). Sehr leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (B.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich gelb (B.). Zersetzt sich beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° (B.). Die Lösung in Alkohol wird durch ammoniakalische Silber-Lösung auf dem Wasserbad zu 1.3.3-Trimethyl-oxindol oxydiert (B., *M.* **17**, 270). Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung: B., *M.* **17**, 270. Reduziert Kaliumpermanganat in der Kälte (B., *M.* **17**, 260). Gibt beim Erhitzen mit rotem Phosphor und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 150° 1.2.3-Trimethyl-indol und 1.3.3-Trimethyl-indolin (C., P.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in einer Wasserstoff-Atmosphäre, zuletzt in der Wärme, eine Verbindung $C_{22}H_{28}N_2$ [Krystalle (aus Alkohol). F: 129°] und andere Produkte (B., *M.* **17**, 269). 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin reagiert in verd.

I. $C_6H_4 <\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)(OH)}> CH$ II. $C_6H_4 <\substack{C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)}> CH \cdot OH$

Schwefelsäure mit überschüssigem Bromwasser unter Bildung von 5.7-Dibrom-1.3.3-trimethyl-oxindol (B., *M.* 17, 267; vgl. B. und Mitarbeiter, *M.* 58 [1931], 375). Beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht x.x-Dinitro-1.3.3-trimethyl-oxindol (B., *M.* 17, 266). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1.2.3-Trimethyl-indol (B., *M.* 17, 265). — Physiologische Wirkung des Sulfats: B., *M.* 17, 263. — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit Eisenchlorid eine gelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fällung (B.). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure liefert mit Kaliumdichromat eine schwach braune Färbung; löst man 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin, das sich durch Aufbewahren an der Luft gelb gefärbt hat, in konz. Schwefelsäure, so ist die mit Kaliumdichromat entstehende Färbung intensiv fuchsinrot (B.). — Chlorid. Gelbrote, wohl unreine Krystalle. F: 131° (Zers.) (B., *M.* 17, 261). Sehr leicht löslich. — Sulfat $C_{11}H_{14}N\cdot HSO_4$. F: 129° (B., *M.* 17, 262), 127—128° (C., P.). Krystallisiert aus Alkohol + Äther mit $1H_2O$ und schmilzt dann zwischen 100° und 120° (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). Die wäßr. Lösung schmeckt sauer und brennend (B.). — Verbindung des Chlorids mit Quecksilberchlorid. Krystalle (aus Wasser). F: 125° (B.). — $2C_{11}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Prismen. Färbt sich bei 130° braun; F: 161° (Zers.) (B., *M.* 17, 264). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 133° (B., *M.* 17, 261), 136—137° (C., P.). Löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Benzol (B.). — Über weitere Salze vgl. B., *M.* 17, 264.

1-Phenyl-3.3-dimethyl-indoleniniumhydroxyd bezw. 1-Phenyl-2-oxy-3.3-dimethyl-indolin $C_{16}H_{17}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(C_6H_5)(OH)\end{matrix}\geqslant CH$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot OH$

— *B.* Durch Eintragen einer Lösung von Isobutyliden-diphenylhydrazin in Äther in eine Lösung von Zinnchlorür in Alkohol + konz. Salzsäure unterhalb 10° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Kalilauge (BRUNNER, *M.* 21, 173). — Farblose Krystalle (aus Petroläther) vom Schmelzpunkt 125°; Krystalle mit $^1/_4C_6H_6$ (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 110—115°. Schwer löslich in Petroläther. Unverändert löslich in konz. Säuren. — Oxydiert sich in saurer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft unter Blauviolettfärbung; dieselbe Oxydation erfolgt schneller auf Zusatz von Kaliumnitrit, Kaliumdichromat, Wasserstoffperoxyd oder Chlorwasser. Die Oxydation mit ammoniakalischer Silber-Lösung in verd. Alkohol auf dem Wasserbad führt zu 1-Phenyl-3.3-dimethyl-oxindol. Liefert beim Kochen mit Salzsäure 1-Phenyl-2.3-dimethyl-indol. — Verwendung zum Nachweis von salpetriger Säure im Brunnenwasser: B., *M.* 21, 176. — $C_{16}H_{16}N\cdot Cl + HgCl_2$. Prismen. F: 124°. — Über weitere Salze vgl. B., *M.* 21, 175.

12. ***3.5 (oder 3.6)-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, Formel III oder IV.

III. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C\cdot CH_3\\NH\end{matrix}>CH$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C\cdot CH_3\\NH\end{matrix}>CH$

B. Durch längere Einw. von verd. Schwefelsäure auf das aus unreinem (DENNSTEDT, LEHNE, *B.* 22, 1920) 3-Methyl-pyrrol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolute ätherische Lösung entstehende Produkt (Dimethyl-dipyrrol-hydrochlorid) (DENNSTEDT, *B.* 21, 3439; vgl. *B.* 24, 2562). — Skatolähnlich riechendes Öl. Kp: ca. 270° (D., *B.* 21, 3440). Löst sich in konz. Salzsäure und fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder aus (D., *B.* 21, 3440). — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. Färbt sich von 140° an dunkel; F: 149° (D., *B.* 21, 3440).

13. ***4.7-Dimethyl-indol*** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.

$(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>CH$ (CH_3 in 4 und 7)

B. Durch mehrtägiges Kochen von Pyrrol mit Acetonylaceton in Essigsäure in Gegenwart von Zinkacetat (PLANCHER, *B.* 35, 2607; *R. A. L.* [5] 11 II, 212). Durch Destillation von 4.7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) mit Calciumoxyd (P., CARAVAGGI, *R. A. L.* [5] 14 I, 160). — Nadeln von schwachem Geruch (aus Petroläther). F: 101—102° (P.; P., C.). Färbt sich erst bei langdauerndem Aufbewahren an der Luft und am Licht braun (P., C.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.; P., C.). — Gibt die Fichtenspanreaktion (P.; P., C.). Bei der Einw. von Isatin und Schwefelsäure auf die essigsaure Lösung erhält man eine violette Färbung (P.; P., C.). — Pikrat. Granatrote Nadeln (P.; P., C.).

5. Stammkerne $C_{11}H_{13}N$.

1. ***2-Phenyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6), 2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 2-Phenyl-Δ^2-piperidein*** $C_{11}H_{13}N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\\H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Phthalimido-valerophenon mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 138° (GABRIEL, *B.* 41, 2012). — F: ca. 18°. Kp_{751}: 275—277° (korr.). — Bräunt sich an der Luft. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Phenyl-piperidin. — Hydrochlorid. Krystalle (aus rauchender Salzsäure). F: 86—87°. — $C_{11}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. Sintert von 110° an und schmilzt bei 118° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. —

$2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Platten. Schäumt bei 191—192° auf, wird dann wieder fest und bildet bei 202° eine rotbraune Schmelze. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Sintert von 160° an und schmilzt bei 181° (Zers.).

2. ***2-Äthyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2-Äthyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{NH\cdot CH\cdot C_2H_5}$.

1-Methyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus N-Methyl-chinoliniumjodid beim Behandeln mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1107). — Öl. Kp_{757}: 265° (korr.); Kp_{21}: 141—142°. n_D^{19}: 1,5888. — Färbt sich an der Luft braun. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure 1-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Löst sich in Säuren mit roter Farbe. — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 176°. Zersetzt sich bei Einw. von Lösungsmitteln.

3. ***2.2-Dimethyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2.2-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{NH\cdot C(CH_3)_2}$.

1.2.2-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-chinoliniumjodid beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1111). — Gelbes Öl. Kp_{750}: 273—275°. n_D^{19}: 1,5918; n_D^{27}: 1,5879. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure 1.2.2-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 138°.

4. ***1-Äthyl-isochinolin-dihydrid-(1.2), 1-Äthyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH(C_2H_5)\cdot NH}$.

2-Methyl-1-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH(C_2H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus N-Methyl-isochinoliniumjodid bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1759). — Kp_{746}: 255°; Kp_{45}: 165°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

5. ***3-Isopropyl-indol, β-Isopropyl-indol*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(CH_3)_2]}{NH}>CH$. *B.* Aus Isovaleraldehyd-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° (TRENKLER, *A.* **248**, 106). — Hellgelbe, krystalline Masse. Kp_{752}: 287—288°; Kp_{262}: 244° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. — Färbt einen Fichtenspan in Gegenwart von Salzsäure dunkelblauviolett. — Pikrat. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99° (unkorr.).

6. ***2-Methyl-3-äthyl-indol, α-Methyl-β-äthyl-indol*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)}{NH}>C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *G.* **28** II, 347. — *B.* Aus Methylpropylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° (E. FISCHER, *A.* **236**, 132). Neben anderen Produkten bei Einw. von Äthyljodid auf 2-Methyl-indol (F., STECHE, *A.* **242**, 362; CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2476; *G.* **27** I, 392; PL., *G.* **28** II, 347). — Kp_{750}: 291—293° (korr.) (F.); Kp_{50}: 192—195° (PL., *G.* **28** II, 348); Kp_{12}: 156—158° (C., PL.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (F.). — Mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung entsteht eine ölige, bräunliche Nitrosoverbindung (F.; PL., *G.* **28** II, 349). Beim Behandeln mit Methyljodid bei 60—85° entsteht 2.3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 120). Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 120° erhält man 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid (S. 329) (F., ST.; PL., *G.* **28** II, 379). — Gibt beim Erwärmen mit Oxalsäure eine rote Färbung (PL., *G.* **28** II, 348). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle. F: 152—153° (PL., *G.* **28** II, 348). Schwer löslich in kaltem Benzol.

7. ***3-Methyl-2-äthyl-indol, β-Methyl-α-äthyl-indol*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{NH}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon-phenylhydrazon beim Erwärmen mit Zinkchlorid (PLANCHER, *G.* **28** II, 388). — Tafeln (aus Petroläther). F: 66°; Kp_{35}: 185°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (PL., *G.*

28 II, 388). — Mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht eine ölige, braune Nitrosoverbindung (PL., *G.* **28** II, 389). 3-Methyl-2-äthyl-indol liefert beim Behandeln mit Methyljodid bei 60—85° 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 120). Beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol auf 120° erhält man 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid (S. 329) (PL., *G.* **28** II, 389). — Pikrat. Rote Nadeln. F: 150—151° (PL., *G.* **28** II, 389). Leicht löslich in Benzol.

1.3-Dimethyl-2-äthyl-indol $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3) \atop N(CH_3)}>C \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon-methylphenylhydrazon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180—200° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 185). — Kp: 285—287°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumjodid (S. 329). — Pikrat. Braune Blättchen (aus Benzol). F: 91°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

8. ***2.3.3-Trimethyl-indolenin, α.β.β-Trimethyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Dimethyl-2-methylen-indolin, β.β-Dimethyl-α-methylen-indolin*** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N}>C \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop NH}>C:CH_2$. Zur Desmotropie vgl. PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **15** II, 557. — *B.* Aus Methylisopropylketon-phenylhydrazon beim Kochen mit Zinkchlorid und Alkohol im Wasserstoffstrom und Zersetzen des entstandenen Zinksalzes durch wäßr. Kalilauge (PLANCHER, *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 426; PL., BETTINELLI, *G.* **29** I, 109). Aus inakt. 2.3.3-Trimethyl-indolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (PL., *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 372). Neben anderen Produkten in geringer Menge bei der Destillation von 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325) im Vakuum (CIAMICIAN, BOERIS, *G.* **27** I, 79; *B.* **29**, 2472). — Flüssigkeit von safranähnlichem, etwas stechendem Geruch. Kp_{744}: 228—229° (PL., *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427). — Ist an der Luft ziemlich beständig (PL., *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 372, 427); bei längerem Aufbewahren findet Polymerisation statt (PL., RA., *R. A. L.* [5] **15** II, 561). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine bei 140° schmelzende Säure (PL., BE.; vgl. PL., BONAVIA, *G.* **32** II, 426). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht inakt. 2.3.3-Trimethyl-indolin (PL., BE.). Bei Einw. von Kaliumnitrit in Eisessig bildet sich 3.3-Dimethyl-2-oximinomethyl-indolenin (Syst. No. 3184) (PL., BE.). 2.3.3-Trimethyl-indolenin liefert beim Behandeln mit Methyljodid 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325) (PL., *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427). Bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge entsteht α.α-Dimethyl-α-[2-benzamino-phenyl]-aceton (Bd. XIV, S. 67) (PL., BE.; vgl. REISSERT, *B.* **38**, 3419). Läßt man auf 2.3.3-Trimethyl-indolenin in Äther Methylmagnesiumjodid oder Phenylmagnesiumbromid einwirken und zersetzt dann das Reaktionsprodukt, so erhält man dimeres 2.3.3-Trimethyl-indolenin (s. u.) (PL., RA., *R. A. L.* [5] **15** II, 557). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (PL., *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427). — $2C_{11}H_{13}N + ZnCl_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 225° (PL., *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 426; PL., BE.). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (PL., *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1496; *G.* **28** II, 372, 427).

Dimeres 2.3.3-Trimethyl-indolenin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Mol.-Gew. wurde von PLANCHER, RAVENNA (*R. A. L.* [5] **15** II, 558) kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus 2.3.3-Trimethyl-indolenin beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid oder Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts (PL., R., *R. A. L.* [5] **15** II, 557). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Destillieren sowie meist bei Einw. von verd. Salzsäure entsteht monomeres 2.3.3-Trimethyl-indolenin.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)}>C:CH_2$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 612, 1943; *M.* **21**, 156; PLANCHER, *B.* **31**, 1488. — *B.* Aus Methylisopropylketon-methylphenylhydrazon beim Behandeln mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung und Zersetzen der erhaltenen Zinkverbindung mit Kalilauge (BRUNNER, *B.* **31**, 613; PLANCHER, *B.* **31**, 1498; *G.* **28** II, 428). Das Hydrojodid (1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid; S. 325) entsteht beim Aufbewahren von Methylisopropylketon-methylphenylhydrazon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Alkohol bei Zimmertemperatur (BR., *B.* **31**, 1944). 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid bezw. 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin bildet sich auch bei Einw. von Methyljodid auf Indol in Methanol bei 130° in Gegenwart von Soda (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1980; Z., FERRATINI, *B.* **23**, 2302) auf N-Methyl-indol in Methanol bei ca. 130° (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 351; FI., MEYER, *B.* **23**, 2632), auf α-Methylindol in Kalilauge bei 40° (PICCININI, *G.* **28** II, 89) oder in Methanol bei 100° (FI., ST., *B.* **20**, 818; *A.* **242**, 353; FI., M.), auf Skatol in Methanol bei ca. 130° (FI., ST., *A.* **242**, 351; FI., M.), auf 2.3-Dimethyl-indol bei 100° (WOLFF, *B.* **21**, 125) oder in Methanol bei 100° (FI., ST., *A.* **242**, 364; FI., M.), auf 1.2.3-Trimethyl-indol bei 100° (CIAMICIAN, BOERIS, *G.* **24** II,

306), auf 2-tert.-Butyl-indol bei 110° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 186) sowie auf 2.3.3-Trimethyl-indolenin (PL., *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427). — Riecht nach Chinolin (FI., ST., *A.* **242**, 354; BR., *B.* **31**, 614). Kp_{746}: 243—244° (korr.) (FI., ST., *A.* **242**, 354; WOLFF, *B.* **21**, 126). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in konz. Alkalien (FI., ST., *A.* **242**, 354). Reagiert in wäßr. Lösung alkalisch (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 882; vgl. auch DECKER, KLAUSER, *B.* **37**, 524). — Färbt sich an der Luft rot (FI., ST., *A.* **242**, 354; BR., *B.* **31**, 614). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure oder mit Kaliumpermanganat in Kalilauge 1.3.3-Trimethyl-oxindol (CIAMICIAN, PICCININI, *R. A. L.* [5] **5** II, 51, 55; *B.* **29**, 2466). Bei der Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure entsteht 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (FI., ST., *A.* **242**, 356; C., Z.; FI., M.); diese Verbindung bildet sich auch bei der Destillation mit Zinkstaub (Z., FERRATINI, *G.* **21** II, 314). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 250° bildet sich unter Abspaltung von Methyljodid 2.3.3-Trimethyl-indolin (Z., FE., *G.* **21** II, 318). 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin liefert bei Einw. von Brom in kaltem Äther x-Brom-1.2.3.3-tetramethyl-indoleniniumbromid (S. 326) (Z., FE., *G.* **21** II, 316). Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Äther erhält man 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (BR., *B.* **31**, 613). Mit Natriumnitrit in Essigsäure bei 0° entsteht eine bei 118° unter Zersetzung schmelzende Verbindung (Z., FE., *G.* **21** II, 315; vgl. auch E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 355). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,43) erhält man ein bei 199—200° schmelzendes Produkt (Z., FE., *G.* **21** II, 316). 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Autoklaven auf 90° hauptsächlich 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumjodid (PICCININI, *G.* **28** I, 191; *R. A. L.* [5] **7** I, 358; vgl. auch PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 118); mit Methyljodid im Rohr bei 100° entsteht 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indoleniniumjodid (Z., FE., *B.* **23**, 2305; *G.* **21** II, 325; vgl. PL., *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432); bei gelindem Erwärmen mit Methyljodid in 20%iger Kalilauge erhält man 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin (PI., *R. A. L.* [5] **7** I, 364). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad entsteht Benzyliden-bis-[1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin] (Syst. No. 3493) (FE., *G.* **24** II, 194; vgl. PL., *B.* **31**, 1494). Erhitzt man mit Acetanhydrid und Natriumacetat, so erhält man 1.3.3-Trimethyl-2-acetonyliden-indolin (Syst. No. 3184) (FE., *G.* **24** II, 193; vgl. PL., *B.* **31**, 1494). Mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung bilden sich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 137—138° (PICCININI, *G.* **28** I, 193). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin unter Bildung von x-Benzolazo-1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin (FE., *G.* **24** II, 195; vgl. PL., *B.* **31**, 1494).

Salze, 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumsalze $C_{12}H_{16}N \cdot Ac =$ $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)(Ac)\end{matrix}>C \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 614, 1945; *M.* **21**, 162. — Chlorid. Leicht löslich in Alkohol (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 354). — Jodid, 2.3.3-Trimethyl-indolenin-jodmethylat $C_{12}H_{16}N \cdot I$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin bei Einw. von Jodwasserstoffsäure in Äther (BRUNNER, *B.* **31**, 613). Weitere Bildungsweisen s. S. 324 bei 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (CIAMICIAN, BOERIS, *G.* **24** II, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 556). F: 253° (Zers.) (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 355; FI., MEYER, *B.* **23**, 2630; BR., *B.* **31**, 613; CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **22**, 1981; PLANCHER, *Ch. Z.* **22**, 38; *B.* **31**, 1497; *G.* **28** II, 427). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (FI., ST.). Bei der Destillation im Vakuum bilden sich Methyljodid, 1.2.3-Trimethyl-indol (als Hauptprodukt), 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin und wenig 2.3.3-Trimethyl-indolenin (CI., BOE., *G.* **24** II, 301; **27** I, 79; *B.* **29**, 2472). Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin und andere Produkte (Z., FERRATINI, *G.* **21** II, 313). — Sulfat $C_{12}H_{16}N \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin bei Einw. von alkoh. Schwefelsäure (FI., ST., *A.* **242**, 356; BR., *B.* **31**, 1943). Aus Methylisopropylketon-methylphenylhydrazon beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (BR.). Blättchen. F: 201° (BR.). — $C_{12}H_{16}N \cdot Cl + FeCl_3$. Goldgelbe Krystalle (FI., ST., *A.* **242**, 355; BRUNNER, *B.* **31**, 614, 1946). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure (FI., ST.). — Chloroplatinat. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 212° (Zers.) (WOLFF, *B.* **21**, 126). Schwer löslich in kaltem Wasser (FI., ST., *A.* **242**, 364). — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (FI., ST., *A.* **242**, 355; CI., Z., *B.* **22**, 1981; BR., *B.* **31**, 614; PL.).

1-Äthyl-3.3-dimethyl-2-methylen-indolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C:CH_2$. *B.* Aus dem Jodid (s. u.) durch Einw. von Kalilauge (PLANCHER, BETTINELLI, *R. A. L.* [5] **7** I, 372). — Fast geruchloses Öl. — Wird an der Luft rasch rot. — Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge 1-Äthyl-3.3-dimethyl-2-phenacal-indolin (Syst. No. 3188).

Salze, 1-Äthyl-2.3.3-trimethyl-indoleniniumsalze $C_{13}H_{18}N \cdot Ac =$ $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(C_2H_5)(Ac)\end{matrix}>C \cdot CH_3$. — Jodid, 2.3.3-Trimethyl-indolenin-jodäthylat $C_{13}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus 2.3.3-Trimethyl-indolenin beim Erhitzen mit Äthyljodid (PLANCHER,

BETTINELLI, *R. A. L.* [5] 7 I, 371). Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (Zers.). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Blättchen. F: 125°.

1-Phenyl-3.3-dimethyl-2-methylen-indolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(C_6H_5)}>C:CH_2$. *B.* Die entsprechenden Salze (s. u.) entstehen bei Einw. von Jodwasserstoffsäure oder von Zinnchlorür und Salzsäure auf (nicht isoliertes) Methylisopropylketon-diphenylhydrazon in Alkohol bei Zimmertemperatur (BRUNNER, *B.* **31**, 1948; *M.* **21**, 165, 167); das Jodid entsteht auch beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-indol mit überschüssigem Methyljodid auf 130° (BR., *M.* **21**, 181). — Öl. Kp_{32}: 183—185° (BR., *B.* **31**, 1949); Kp_{52}: 208—208,5° (korr.) (BR., *M.* **21**, 169). Unlöslich in Wasser; wird an der Luft sofort violett (BR., *M.* **21**, 169). — Die salzsaure Lösung gibt mit Kaliumferrocyanid einen farblosen Niederschlag (BR., *B.* **31**, 1949; *M.* **21**, 170).

Salze, 1-Phenyl-2.3.3-trimethyl-indoleniniumsalze $C_{17}H_{18}N\cdot Ac = C_6H_4<\substack{C(CH_3)_2 \\ N(C_6H_5)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid $C_{17}H_{18}N\cdot I$. Bildungsweisen s. o. bei 1-Phenyl-3.3-dimethyl-2-methylen-indolin. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 192° und zersetzt sich bei 195° (BRUNNER, *B.* **31**, 1948; *M.* **21**, 167). Wird durch kaltes Wasser teilweise zersetzt (BR., *M.* **21**, 167). — Sulfat. F: 206°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (BR., *B.* **31**, 1949; *M.* **21**, 169). — $C_{17}H_{18}N\cdot Cl + SnCl_2$. Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 121° bis 122° (BR., *M.* **21**, 168, 170). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 189° zu einer violetten Masse (BR., *M.* **21**, 170). — $C_{17}H_{18}N\cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 162° (BR., *M.* **21**, 170). — $2C_{17}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 198°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (BR., *M.* **21**, 170). — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 111° (BR., *B.* **31**, 1949; *M.* **21**, 169).

2.3 - Dimethyl - 3 - dichlormethyl - indolenin bezw. **3 - Methyl - 3 - dichlormethyl-2-methylen-indolin** $C_{11}H_{11}NCl_2 = C_6H_4<\substack{C(CH_3)(CHCl_2) \\ N}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\substack{C(CH_3)(CHCl_2) \\ NH}>C:CH_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-indol bei Einw. von Chloroform in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat, anfangs bei 50—55°, dann bei Siedetemperatur (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 575). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 73—74° (PL., C., *R. A. L.* [5] **13** I, 575). — Gibt beim Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung 3-Methyl-3-dichlormethyl-indolenin-aldoxim-(2) (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 163). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid 1.2.3-Trimethyl-3-dichlormethyl-indoleniniumjodid (s. u.) (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 163). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° entsteht 3-Chlor-2.4-dimethyl-chinolin (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 164). — Pikrat $C_{11}H_{11}NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Krystalle. F: 164—165° (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 163).

1.3 - Dimethyl - 3 - dichlormethyl - 2 - methylen - indolin $C_{12}H_{13}NCl_2 = C_6H_4<\substack{C(CH_3)(CHCl_2) \\ N(CH_3)}>C:CH_2$. *B.* Aus 1.2.3-Trimethyl-indol beim Behandeln mit Chloroform in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei 40—50° (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **14** I, 705). 1.2.3-Trimethyl-3-dichlormethyl-indoleniniumjodid (s. u.) entsteht aus 2.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-indolenin beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 163). — Öl. Rötet sich an der Luft (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 705).

Salze, 1.2.3-Trimethyl-3-dichlormethyl-indoleniniumsalze $C_{12}H_{14}Cl_2N\cdot Ac = C_6H_4<\substack{C(CH_3)(CHCl_2) \\ N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid, 2.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-indolenin-jodmethylat $C_{12}H_{14}Cl_2N\cdot I$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-2-methylen-indolin bei Einw. von Jodwasserstoffsäure (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 706). Eine weitere Bildungsweise s. o. bei 1.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-2-methylen-indolin. Blättchen (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.) (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 164, 706). — Pikrat $C_{12}H_{14}Cl_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147° (PL., C., *R. A. L.* [5] **14** I, 705).

x - Brom - 1.3.3 - trimethyl - 2 - methylen - indolin $C_{12}H_{14}BrN$. — Salze, x-Brom-1.2.3.3-tetramethyl-indoleniniumsalze $C_{12}H_{15}BrN\cdot Ac$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, *B.* **31**, 614, 1945; *M.* **21**, 162. — Bromid $C_{12}H_{15}BrN\cdot Br$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin bei Einw. von Brom in kaltem Äther (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 316). Gelbe Krystalle. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 165—166° unter Zersetzung; sublimiert im offenen Rohr bei 172—173° unter Zersetzung. Löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{14}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. F: 173—174° (Z., F.).

9. ***2.3.5-Trimethyl-indol*** $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin beim Erhitzen mit Methyl-α-chloräthyl-keton oder mit Methyl-α-bromäthyl-keton (RICHARD, *C. r.* **145**, 131) oder mit β-Brom-lävulinsäure (WOLFF, *B.* **21**, 3361). Aus 3.3.5-Trimethyl-indolenin beim Kochen

CH_3 · C·CH_3 · NH · C·CH_3

mit konz. Salzsäure (D: 1,19) (GRGIN, *M.* **27**, 739). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121,5° (W.), 118,5—119° (BRUNNER, Priv.-Mitt.). Kp: 297° (korr.) (W.). Flüchtig mit Wasserdampf (W.; GRGIN). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure (W.). — Wird beim Aufbewahren erst gelb, dann braun (W.). — Beim Kochen der Lösung in Eisessig mit Ferrichlorid tritt zuerst eine grüne, dann eine blaue Färbung auf (W.). — Pikrat. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (W.), 177—180° (GRGIN).

1-Nitroso-2.3.5-trimethyl-indol $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ N(NO) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-indol beim Behandeln mit Kaliumnitrit in Eisessig (WOLFF, *B.* **21**, 3362). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

10. ***2.3.7-Trimethyl-indol*** $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Toluidin beim Erhitzen mit β-Brom-lävulinsäure (WOLFF, *B.* **21**, 3362). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 79°. Kp: 282—283° (unkorr.). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Purpurrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 152°.

C·CH₃ / NH / C·CH₃ / CH₃

11. ***3.3.5-Trimethyl-indolenin*** $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Isobutyraldehyd mit p-Tolylhydrazin bei 60°, Kochen des (nicht näher beschriebenen) Hydrazons mit Zinkchlorid in Alkohol und Zersetzen des entstandenen Zinksalzes mit Kalilauge (GRGIN, *M.* **27**, 731). — Krystalle (aus Benzol). F: 142—143°; beim Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt, vermutlich infolge von Polymerisation. Kp_{30}: 198—200°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol und Petroläther. — Liefert bei Einw. von Silbernitrat in Alkohol auf dem Wasserbad unter Zusatz von Ammoniak 3.3.5-Trimethyl-oxindol. Mit Bromwasser in salzsaurer Lösung entsteht x-Brom-3.3.5-trimethyl-oxindol vom Schmelzpunkt 203—204°. Beim Kochen mit konz. Salzsäure (D: 1,19) bildet sich 2.3.5-Trimethyl-indol. — $2C_{11}H_{13}N + ZnCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, löslich in Petroläther. — $2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

CH₃· / C(CH₃)₂ / N=CH

12. ***1.8-Äthylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.7-Trimethylen-indolin, Lilolidin*** $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. BAMBERGER, STERNITZKI (*B.* **26**, 1298) haben für den Namen „Lilolidin" die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung eingeführt.

ana / γ / CH₂ / CH₂ β / p / m / N / CH₂ α / o / H₂C / CH₂ / β₁ / α₁

6. Stammkerne $C_{12}H_{15}N$.

1. ***4-Benzyl-pyridin-tetrahydrid-(x.x.x.x), 4-Benzyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin, 4-Benzyl-piperidein*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_8N$. *B.* Neben 4-Benzyl-piperidin bei der Reduktion von 4-Benzyl-pyridin mit Natrium und Alkohol (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **34**, 513; *C.* **1902** II, 597; vgl. auch TSCH., *B.* **38**, 3834). — Flüssigkeit von Spermageruch. Kp: 280—282°. D_0^{20}: 1,018. — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 193—195°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 129° bis 131°.

2. ***2-Methyl-2-äthyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2-Methyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH : CH \\ NH \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

1.2-Dimethyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH = CH \\ N(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Chinaldin-jodmethylat beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1110). — Kp_{759}: 279—284° (korr.). n_D^{18}: 1,5821.

1.1.2-Trimethyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH = CH \\ N(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. — Jodid $C_{14}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin beim Kochen mit Methyljodid (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1111). Gelbgraue Nadeln. F: 260—261°.

3. ***2-tert.-Butyl-indol, α-tert.-Butyl-indol*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 186). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73°. Kp: 276—279°. — Liefert mit Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat ein Nitrosoderivat (gelbe Krystalle; F: 233°). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110° entsteht 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (S. 325). — Pikrat. Rotbraun. F: 133°.

4. ***3-Methyl-2-isopropyl-indol, β-Methyl-α-isopropyl-indol*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3) \atop NH}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin (S. 329) aus Äthylisopropylketon-phenylhydrazon beim Kochen mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 117; PL., BONAVIA, *G.* **32** II, 421, 426). — Gelbe Krystallmasse von niedrigem Schmelzpunkt (PL., B.). Kp_{30}: 175—177° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 117; PL., B.). Kp_{750}: 292° (PL., B.). Sehr leicht löslich (PL., B.). — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf 85—90° 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin und 2.3-Dimethyl-3-isopropyl-indolenin (PL., *R. A. L.* [5] **11** II, 183). Bei 2-tägigem Erhitzen mit Methyljodid auf 120° erhält man als Hauptprodukt 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleniniumjodid (S. 333) (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 119; **11** II, 182). — Pikrat. Rote Nadeln. F: 165—166° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 117; PL., B.). Sehr leicht löslich in siedendem Benzol (PL., B.).

5. ***3.3-Diäthyl-indolenin, β.β-Diäthyl-indolenin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(C_2H_5)_2 \atop N}>CH$. *B.* Aus 3.3-Diäthyl-indolenin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 125° bis 180° (PLANCHER, *G.* **28** II, 365). — Kp_{30}: 134—135°. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid 1-Methyl-3.3-diäthyl-indoleniniumjodid (s. u.).

1-Methyl-3.3-diäthyl-indoleniniumhydroxyd bezw. **1-Methyl-2-oxy-3.3-diäthyl-indolin** $C_{13}H_{19}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid (s. u.) entsteht aus

I. $C_6H_4<{C(C_2H_5)_2 \atop N(CH_3)(OH)}>CH$ II. $C_6H_4<{C(C_2H_5)_2 \atop N(CH_3)}>CH\cdot OH$

3.3-Diäthyl-indolenin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad unter geringem Überdruck; aus dem Jodid wird die freie Base durch Einw. von Kalilauge dargestellt (PLANCHER, *G.* **28** II, 368). — Krystalle (aus Petroläther). Besitzt einen senfartigen Geruch und reizt zum Niesen. F: 55°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Petroläther, Äther, Alkohol, Benzol und Essigester. — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in ein gelbliches Harz über. Bei Einw. von Quecksilberchlorid entstehen Krystalle vom Schmelzpunkt 118°. Beim Behandeln mit Bromwasser erhält man 1-Methyl-x.x-dibrom-3.3-diäthyl-oxindol. — Gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. — Jodid $C_{13}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser.

6. ***2.3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin, α.β-Dimethyl-β-äthyl-indolenin*** bezw. ***3-Methyl-3-äthyl-2-methylen-indolin, β-Methyl-β-äthyl-α-methylen-indolin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3)(C_2H_5) \atop N}>C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<{C(CH_3)(C_2H_5) \atop NH}>C:CH_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-indol beim Erwärmen mit Äthyljodid auf 60—85° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 119). Aus 2-Methyl-3-äthyl-indol bei Einw. von Methyljodid bei 60—85° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 120). Aus Methyl-sek.-butyl-keton-phenylhydrazon beim Behandeln mit Zinkchlorid in alkoh. Lösung und Zersetzen des entstandenen Zinksalzes durch Alkalien (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **32** II, 402). — Kp: 242—244°. — Liefert bei Einw. von salpetriger Säure ein Produkt vom Schmelzpunkt 158—159° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116). Beim Behandeln mit Methyljodid erhält man 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid (S. 329) (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **32** II, 406). — $2C_{12}H_{15}N + ZnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200—202°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°.

1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<{C(CH_3)(C_2H_5) \atop N(CH_3)}>C:CH_2$. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *G.* **28** II, 374. — *B.* Aus Methyl-sek.-butyl-keton-methylphenylhydrazon bei der Einw. von Zinkchlorid in Alkohol und Zersetzung des entstandenen Zinksalzes (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 117; *G.* **32** II, 413). 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid (s. S. 329 bei Salzen) bildet sich beim Behandeln von Methyl-sek.-butyl-ketonmethylphenylhydrazon mit Jodwasserstoffsäure in verd. Alkohol (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 117; *G.* **32** II, 413). 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid entsteht auch bei Einw. von Methyljodid bei 120° auf 2-Methyl-3-äthyl-indol in Methanol (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 363; PL., *G.* **28** II, 379) oder auf 3-Methyl-2-äthyl-indol in Methanol (PL., *G.* **28** II, 389), beim Behandeln von 2.3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin mit Methyljodid (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **32** II, 406), beim Erhitzen von 1.2.3-Trimethyl-indol mit Äthyljodid in Alkohol

oder Methanol auf 110° (CIAMICIAN, BOERIS, *B.* **29**, 2474; *G.* **27** I, 81) sowie aus 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumjodid beim Erhitzen (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 118; PL., BONAVIA, *G.* **32** II, 440). — Kp_{750}: 254—255° (korr.) (F., ST.), 245—250° (PL., *G.* **28** II, 379); Kp_{34}: 134—140° (PL., *G.* **28** II, 390); Kp_{21}: 128—130° (C., B.). — Rötet sich an der Luft (F., ST.; PL., *G.* **28** II, 379; C., B.). Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 1.3-Dimethyl-3-äthyl-oxindol (PL., *G.* **28** II, 384). Ferrichlorid fällt aus der stark salzsauren Lösung einen rotgelben, krystallinen Niederschlag (F., ST.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-acetonyliden-indolin (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 117; *G.* **32** II, 412). Bei Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung bildet sich 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-phenacal-indolin (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **28** II, 380; **32** II, 409).

Salze, 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumsalze $C_{13}H_{18}N\cdot Ac = C_6H_4<{C(CH_3)(C_2H_5)\atop N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid, 2.3-Dimethyl-3-äthyl-indolenin-jodmethylat $C_{13}H_{18}N\cdot I$. *B.* s. S. 328 bei 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin. Krystalle (aus Alkohol). F: 244° (Zers.) (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **32** II, 406). — Sulfat. Blättchen (aus Alkohol + Äther) (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 363). — Chloroplatinat. Rote Krystalle (F., ST.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin bisphenoidisch (PL., *G.* **32** II, 408; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 555). F: 123—124° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 116; *G.* **32** II, 407). Leicht löslich in heißem Alkohol.

7. ***3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin, β.β-Dimethyl-α-äthyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Dimethyl-2-äthyliden-indolin, β.β-Dimethyl-α-äthyliden-indolin*** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4<{C(CH_3)_2\atop N}>C\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4<{C(CH_3)_2\atop NH}>C:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-2-äthyl-indol beim Behandeln mit Methyljodid bei 60—85° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 120). Neben 3-Methyl-2-isopropyl-indol aus Äthylisopropylketon-phenylhydrazon bei Einw. von Zinkchlorid in Alkohol (PL.; PL., BONAVIA, *G.* **32** II, 422). — Krystalle (aus Ligroin). F: 52—53° (PL.; PL., B.). Kp_{25}: 129—130° (PL.; PL., B.); Kp_{50}: 142—145° (PL., B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Ligroin (PL., B.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (PL., B.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme eine bei 143° schmelzende Säure (PL., B.). Beim Erwärmen mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht das Oxim des 3.3-Dimethyl-2-acetyl-indolenins (PL.; PL., B.). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° erhält man 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumjodid (s. u.) (PL.; PL., B.). — Hydrochlorid. Krystalle (PL., B.). — Hydrojodid. Blättchen (aus Alkohol). F: 186° (PL.; PL., B.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Triklin (PL., B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 551). F: 137—138° (PL.; PL., B.). Leicht löslich in Alkohol in der Wärme, sehr schwer in der Kälte.

1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<{C(CH_3)_2\atop N(CH_3)}>C:CH\cdot CH_3$. *B.* 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumjodid (s. u. bei Salzen) entsteht aus Äthylisopropylketon-methylphenylhydrazon beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Alkohol (PLANCHER, BONAVIA, *G.* **32** II, 437; PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 118), aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Autoklaven auf 90° (PICCININI, *G.* **28** I, 189; *R. A. L.* [5] **7** I, 362; vgl. PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 118; PL., Priv.-Mitt.), aus 1.3-Dimethyl-2-äthyl-indol beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (PL., *R. A. L.* [5] **11** II, 185) sowie aus 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 118; PL., B., *G.* **32** II, 434). — Kp_{30}: 170—171° (PI., *G.* **28** I, 191); Kp_{757}: 257° (PL., B., *G.* **32** II, 435). Flüchtig mit Wasserdampf (PI., *G.* **28** I, 191). Rötet sich an der Luft (PI., *G.* **28** I, 191; PL., B., *G.* **32** II, 435). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.3.3-Trimethyl-oxindol, eine krystalline Verbindung $C_{24}H_{30}O_2N_2$ (F: 124°) und andere Produkte (PI., *R. A. L.* [5] **7** I, 359; *G.* **28** II, 61). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indolin (PL., B.; vgl. auch PI., *G.* **28** I, 193). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid abgespalten (PI., *G.* **28** I, 195). Bei gelindem Erwärmen mit Methyljodid in 20%iger Kalilauge erhält man 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin (PI., *R. A. L.* [5] **7** I, 364). Das von PICCININI (*G.* **28** I, 192) bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung dargestellte Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 102° konnte von PLANCHER (Priv.-Mitt.) nicht erhalten werden.

Salze, 1.3.3-Trimethyl-2-äthyl-indoleniniumsalze $C_{13}H_{18}N\cdot Ac = C_6H_4<{C(CH_3)_2\atop N(CH_3)(Ac)}>C\cdot C_2H_5$. — Jodid, 3.3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin-jodmethylat $C_{13}H_{18}N\cdot I$. *B.* s. o. bei 1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (PLANCHER, BONAVIA, *G.* **32** II, 435; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 556). F: 185—186° (PL., B.). Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1.2.3-Trimethyl-3-äthyl-indoleniniumjodid um (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 118; PL., B., *G.* **32** II, 440). —

$C_{13}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 127° (PL., B., *G.* **32** II, 438). — Pikrat $C_{13}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108° (PICCININI, *G.* **28** I, 191; PL.; PL., B., *G.* **32** II, 436).

8. ***2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin*** bezw. ***3.3.5-Trimethyl-2-methylen-indolin*** $C_{12}H_{15}N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Methylisopropylketon beim Erwärmen mit p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad, Behandeln des erhaltenen Methylisopropylketon-p-tolylhydrazons mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol und Zersetzen des entstandenen Zinndoppelsalzes durch Kalilauge (KONSCHEGG, *M.* **26**, 933). Aus Methylisopropylketon-p-tolylhydrazon beim Kochen mit Zinkchlorid in Alkohol in einer Wasserstoff-Atmosphäre und Zersetzen des entstandenen Salzes durch Kalilauge (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** II, 275; K., *M.* **26**, 932). — Öl. Kp_{30}: 170° (K., *M.* **26**, 934); Kp_{30}: 137°; Kp_{13}: 124° (PL., C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in Säuren (K., *M.* **26**, 934). — Rötet sich an der Luft (K., *M.* **26**, 934; PL., C.). Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung 3.3.5-Trimethyl-indolenin-aldoxim-(2) (PL., C.). Beim Kochen mit Methyljodid in Methanol erhält man 1.2.3.3.5-Pentamethyl-indoleniniumjodid (s. u.) (K., *M.* **27**, 249). Bei Einw. von Acetylchlorid und krystallisiertem Natriumacetat in Äther entsteht 1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-2-methylen-indolin (K., *M.* **27**, 248). 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge eine Verbindung $C_{19}H_{21}O_2N$ (Prismen aus Petroläther vom Schmelzpunkt 107°) neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{19}H_{19}ON$ (?) (Nadeln aus Ligroin; F: 158—160°) (PL., C.). Bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht dimeres 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin (s. u.) (PL., RAVENNA, *R. A. L.* [5] **15** II, 559). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (K., *M.* **26**, 935). — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Bronzerotes Pulver (K., *M.* **26**, 935). — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 195° (K., *M.* **26**, 934). Nadeln (aus Alkohol), die in Berührung mit Alkohol sich in rhombenförmige Krystalle verwandeln; F: 197—198° (PL., C.).

Dimeres 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin $C_{24}H_{30}N_2 = (C_{12}H_{15}N)_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **15** II, 559). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°.

1.3.3.5-Tetramethyl-2-methylen-indolin $C_{13}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C:CH_2$. *B.* 1.2.3.3.5-Pentamethyl-indoleniniumjodid (s. u.) entsteht aus 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin beim Kochen mit Methyljodid in Methanol; aus dem Jodid wird die Base durch Kalilauge freigemacht (KONSCHEGG, *M.* **27**, 249, 251). — Farbloses Öl, das sich an der Luft sofort rötet. Kp_{10}: 134°. Löslich in Alkohol und Äther; löslich in Säuren.

Salze, 1.2.3.3.5-Pentamethyl-indoleniniumsalze $C_{13}H_{18}N\cdot Ac =$ $CH_3\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid, 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin-jodmethylat $C_{13}H_{18}N\cdot I$. *B.* s. o. Krystalle (aus schweflige Säure enthaltendem Alkohol). F: 228° (K.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 122° (K.).

1-Acetyl-3.3.5-trimethyl-2-methylen-indolin $C_{14}H_{17}ON =$ $CH_3\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)_2}_{N(CO\cdot CH_3)}>C:CH_2$. *B.* Aus 2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin beim Behandeln mit Acetylchlorid und krystallisiertem Natriumacetat in Äther (KONSCHEGG, *M.* **27**, 248; vgl. K., *M.* **26**, 936). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird sehr leicht durch Alkalien verseift.

9. ***2.3.3.7-Tetramethyl-indolenin*** bezw. ***3.3.7-Trimethyl-2-methylen-indolin*** $C_{12}H_{15}N$, Formel III bezw. IV. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen aus Methylisopropylketon-o-tolylhydrazon beim Behandeln mit alkoh. Jodwasserstoffsäure oder beim Kochen mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PLANGGER, *M.* **26**, 833). — Gelbliches Öl, das an der Luft bald braun wird. Kp_{20}: 158°. — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad 1.2.3.3.7-Pentamethyl-indoleniniumjodid. — $C_{12}H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Chloroform). F: 185,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (Zers.).

1.3.3.7-Tetramethyl-2-methylen-indolin $C_{13}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_3<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C:CH_2$. *B.* 1.2.3.3.7-Pentamethyl-indoleniniumjodid (S. 331) entsteht aus 2.3.3.7-Tetramethyl-indolenin beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad; aus dem Jodid wird die Base

durch überschüssige Kalilauge gewonnen (PLANGGER, *M.* **26**, 836). — Farblose Flüssigkeit, die an der Luft bald carminrot wird. Kp_{20}: 138°.

Salze, 1.2.3.3.7-Pentamethyl-indoleniniumsalze $C_{13}H_{18}N \cdot Ac$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <\!\!\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)(Ac)}\!\!> C \cdot CH_3$. — Jodid, 2.3.3.7-Tetramethyl-indolenin-jodmethylat $C_{13}H_{18}N \cdot I$. *B.* s. S. 330 bei 1.3.3.7-Tetramethyl-2-methylen-indolin. Blättchen (aus Alkohol). F: 212° (Zers.) (PLANGGER, *M.* **26**, 836). Schwer löslich in Alkohol. — Verbindung des Chlorids mit Eisenchlorid. Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

10. ***2.3.4.5 (oder 2.3.6.7) - Tetramethyl - indol*** $C_{12}H_{15}N$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von dimolekularem 2.3-Dimethyl-pyrrol (S. 172) mit verd. Schwefelsäure (DENNSTEDT, *B.* **22**, 1923). — Öl. Kp: 285° (unter teilweiser Zersetzung). Löst sich in konz. Salzsäure. — Reaktion mit Methyljodid und Methanol bei 120°: D. — Pikrat. Granatrote Nadeln. F: ca. 100° (Zers.).

11. ***2.4.7.9 (oder 3.4.7.8) - Tetramethyl - indolenin*** $C_{12}H_{15}N$, Formel III oder IV. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 454. — *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol beim Kochen mit Acetonylaceton und Zinkoxyd in 90%iger Essigsäure (PL., *R. A. L.* [5] **11** II, 213; PL., TORNANI, *G.* **35** I, 468). — Blättchen (aus Petroläther). F: 135°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{12}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelb. F: 157° (Zers.).

12. ***2.4.6.9 (oder 2.5.7.9- oder 3.4.6.8- oder 3.5.7.8)-Tetramethyl-indolenin*** $C_{12}H_{15}N$, Formel V oder VI oder VII oder VIII. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 454. — *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol in Essigsäure beim Kochen mit Zinkstaub oder besser mit Zinkoxyd (PLANCHER, *B.* **35**, 2606; *R. A. L.* [5] **11** II, 211; PL., TORNANI, *G.* **35** I, 464, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°; nimmt an der Luft eine grüne Färbung an (PL.; PL., T.). — Liefert bei Einw. von Mercurichlorid in Alkohol gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 150° (PL., T.). — $C_{12}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. F: 109° (PL.; PL., T.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Prismen. F: 213° (Zers.) (PL.; PL., T.).

13. ***[Benzo - 1'.2' : 4.5 - indol] - hexahydrid-(2.3.3'.4'.5'.6')*** [1], ***2.3.3'.4'.5'.6'-Hexahydro - [benzo - 1'.2' : 4.5 - indol]*** [1], ***4.5 - Tetramethylen - indolin*** $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-2.3.3'.4'.5'.6'-hexahydro-[benzo-1'.2':4.5-indol] [1], **1 - Methyl - 4.5 - tetramethylen-indolin** („N-Methyl-hexahydro-β-naphthindol") $C_{13}H_{17}N$ = $C_{10}H_{10} <\!\!\frac{CH_2}{N(CH_3)}\!\!> CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol bei Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3143). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 160—180°. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 186—187° (korr.). — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169° (korr.).

Hydroxymethylat, 1.1 - Dimethyl - 4.5 - tetramethylen - indoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_{10}H_{10} <\!\!\frac{CH_2}{N(CH_3)_2(OH)}\!\!> CH_2$. — Jodid $C_{14}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Methyljodid in Alkohol + Essigester (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3144). Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 236—237° (korr.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° im Rohr 1-Methyl-2.3.3'.4'.5'.6'-hexahydro-[benzo-1'.2':4.5-indol] zurück.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

14. ***Carbazol - hexahydrid - (1.2.3.4.10.11), 1.2.3.4.10.11 - Hexahydro - carbazol,*** Carbazolin $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbazol beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—240° (GRAEBE, GLASER, *A.* **163**, 352). Beim Behandeln von Carbazol mit Wasserstoff im Autoklaven bei 200—220° in Gegenwart von Nickel (PADOA, CHIAVES, *R. A. L.* [5] **16** II, 763; *G.* **38** I, 237). Beim Erhitzen von 1.4-Dihydro-carbazol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3230). Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol beim Erwärmen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* **359**, 70), beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GR., GL., *A.* **163**, 360) sowie bei der elektrolytischen Reduktion an Bleielektroden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 60° (CARRASCO. *G.* **38** II, 303). — Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 98—99° (C.), 99° (GR., GL.)[1]. Kp: 296—297° (korr.) (GR., GL.). Sublimiert unterhalb 100° in Nadeln (GR., GL.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (GR., GL.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser (GR., GL.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids und des Hydrobromids auf 250—300° entsteht 1.2.3.4-Tetrahydrocarbazol (GR., GL.). Bei Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 300—360° erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (Bd. V, S. 170) (GR., GL.; vgl. dazu jedoch J. SCHMIDT, SIGWART, *B.* **45** [1912], 1779; ZELINSKY, TITZ, FATEJEW, *B.* **59** [1926], 2588; ORLOW, *B.* **64** [1931], 2632). — $C_{12}H_{15}N + HCl$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in absol. Äther und Schwefelkohlenstoff (GR., GL.). — $C_{12}H_{15}N + HBr$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther (GR., GL.). — $C_{12}H_{15}N + HI$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in absol. Äther (GR., GL.). — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (C.). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{12}H_{15}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (P., CH.). — Pikrat. Dunkelrote Nadeln. Wird gegen 165° schwarz und schmilzt bei 172—173° (P., CH.).

9 - Äthyl - 1.2.3.4.10.11 - hexahydro - carbazol $C_{14}H_{19}N = C_{12}H_{14}N \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° (GRAEBE, *A.* **202**, 25). — $C_{14}H_{19}N + HI$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

9-Acetyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{14}H_{17}ON = C_{12}H_{14}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° (GRAEBE, *A.* **202**, 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

9 - Benzoyl - 1.2.3.4.10.11 - hexahydro - carbazol $C_{19}H_{19}ON = C_{12}H_{14}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **43** [1910], 2880). — Öl. Kp_{10}: ca. 270° (v. BR., *B.* **43**, 2880). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 2-Benzamino-diphenyl (v. BR., *B.* **43**, 2880; *C.* **1909** II, 1993).

15. ***1.8 - Trimethylen - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin, Julolidin*** $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. REISSERT, *B.* **24**, 845 hat für den Namen „Julolidin“ die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung eingeführt.

B. Bei kurzem Kochen von 3-Chlor-1-brom-propan mit Tetrahydrochinolin sowie bei längerem Kochen von 3-Chlor-1-brom-propan mit Anilin, Methylanilin oder Formanilid (PINKUS, *B.* **25**, 2802). In geringer Menge aus 2.4-Dioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bei energischer Reduktion (P., *B.* **25**, 2801). — Krystalle. F: 40°. Kp: ca. 280° (Zers.). — Wird beim Aufbewahren braunrot. Verhalten gegen Oxydationsmittel: P. — Wirkt ätzend auf die Zunge; der Dampf reizt zum Niesen und erzeugt Kopfschmerz. — $C_{12}H_{15}N + HCl$. F: 218° (vorherige Rotfärbung). — Hydrojodid. F: 219—222°. — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220° (Zers.). — Pikrat. F: 165°.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}ON = C_{12}H_{15}N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{18}N \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von Julolidin mit Methyljodid (PINKUS, *B.* **25**, 2803). Krystalle (aus Methanol). F: 186°. Unlöslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von GURNEY, PERKIN, PLANT (*Soc.* **1927**, 2676) neben der bei 99° schmelzenden Form des Carbazolins eine stereoisomere, bei 127° schmelzende Form aufgefunden; die genannten Autoren bezeichnen die bei 99° schmelzende Form als cis-Form.

7. Stammkerne $C_{13}H_{17}N$.

1. ***2.2-Dimethyl-6-phenyl-pyridin-tetrahydrid-(1.2.5.6 oder 1.2.3.6), 2.2-Dimethyl-6-phenyl-1.2.5.6 (oder 1.2.3.6)-tetrahydro-pyridin, 2.2-Dimethyl-6-phenyl-$\Delta^{3\ \text{oder}\ 4}$-piperidein, Benzaldiacetonin*** $C_{13}H_{17}N$ = $H_2C \cdot CH:CH$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$ oder $HC:CH \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **16**, 2238; **17**, 1797). — Bleibt bei —20° flüssig; destilliert unzersetzt; fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (F., *B.* **17**, 1797). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser (F., *B.* **17**, 1797). — Hydrobromid. Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., *B.* **17**, 1797). — $C_{13}H_{17}N + HI$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (F., *B.* **17**, 1797). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (F., *B.* **17**, 1797).

2. ***3-n-Amyl-indol, β-n-Amyl-indol*** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \langle {C([CH_2]_4 \cdot CH_3) \atop NH} \rangle CH$. *B.* Aus Önanthol-phenylhydrazon beim Behandeln mit Zinkchlorid (TRENKLER, *A.* **248**, 109). — Kp_{753}: 345—347°; Kp_{190}: 275—280° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Pikrat. Rote Nadeln.

3. ***2.3-Dimethyl-3-isopropyl-indolenin, α.β-Dimethyl-β-isopropyl-indolenin*** bezw. ***3-Methyl-3-isopropyl-2-methylen-indolin, β-Methyl-β-isopropyl-α-methylen-indolin*** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \langle {C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \atop N} \rangle C \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \atop NH} \rangle C:CH_2$. *B.* In geringerer Menge neben 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin bei 2-tägigem Erwärmen von 3-Methyl-2-isopropyl-indol mit Methyljodid auf 85° bis 90° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 183). — Gibt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 186°. Beim Kochen mit Methyljodid erhält man 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleniniumjodid.

1.3-Dimethyl-3-isopropyl-2-methylen-indolin $C_{14}H_{19}N$ = $C_6H_4 \langle {C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \atop N(CH_3)} \rangle C:CH_2$. *B.* 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleniniumjodid (s. u.) bildet sich beim Erwärmen von 1.2.3-Trimethyl-indol mit Isopropyljodid auf 95—100°, beim Kochen von 2.3-Dimethyl-3-isopropyl-indolenin mit Methyljodid sowie beim Erhitzen von 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indoleniniumjodid auf 180—190° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **11** II, 182, 183, 184). Das Jodid entsteht auch bei 2-tägigem Erhitzen von 3-Methyl-2-isopropyl-indol mit Methyljodid auf 120° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 119).

Salze, 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleniniumsalze $C_{14}H_{20}N \cdot Ac$ = $C_6H_4 \langle {C(CH_3)[CH(CH_3)_2] \atop N(CH_3)(Ac)} \rangle C \cdot CH_3$. — Jodid, 2.3-Dimethyl-3-isopropyl-indolenin-jodmethylat $C_{14}H_{20}N \cdot I$. *B.* s. o. bei 1.3-Dimethyl-3-isopropyl-2-methylen-indolin. Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 119; **11** II, 182). — Pikrat. F: 121—122° (PL., *R. A. L.* [5] **11** II, 183).

4. ***3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin, β.β-Dimethyl-α-isopropyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Dimethyl-2-isopropyliden-indolin, β-Dimethyl-α.β-isopropyliden-indolin*** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \langle {C(CH_3)_2 \atop N} \rangle C \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(CH_3)_2 \atop NH} \rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-2-isopropyl-indol mit Methyljodid auf 60—90°, neben 2.3-Dimethyl-3-isopropyl-indolenin (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 120; **11** II, 183). Aus Diisopropylketon-phenylhydrazon beim Behandeln mit Zinkchlorid in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (PL., *B.* **31**, 1498; *G.* **28** II, 430). — Prismen (aus Petroläther). F: 80°; Kp_{750}: 250—260°; flüchtig mit Wasserdampf (PL., *B.* **31**, 1498; *G.* **28** II, 430). — Liefert bei Einw. von Methyljodid 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indoleniniumjodid (PL., *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432; *R. A. L.* [5] **11** II, 184). — Hydrobromid. Krystalle (PL., *B.* **31**, 1498).

1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin $C_{14}H_{19}N = C_6H_4 \langle {C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)} \rangle C:C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 424. — *B.* Aus α-Methyl-indol beim Erwärmen mit Methyljodid in 20%iger Kalilauge auf 40° (PICCININI, *R. A. L.* [5] **7** I, 366; *G.* **28** II, 88). Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin und aus 1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin bei gelindem Erwärmen mit Methyljodid in 20%iger Kalilauge (PI., *R. A. L.* [5]

7 I, 364). 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indoleniniumjodid (s. u.) entsteht aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2305; *G.* **21** II, 325) sowie aus 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PL., *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432). — Öl. Kp_{762}: 270° (Z., F., *G.* **21** II, 326); Kp_{750}: 268—269°; Kp_{46}: 171—172° (PI., *R. A. L.* [5] 7 I, 364; *G.* **28** II, 46). Leicht löslich in verd. Säuren (PI., *G.* **28** II, 46). — Rötet sich an der Luft (Z., F.; PI.; PL.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.3.3-Trimethyl-oxindol (PI., *G.* **28** II, 65). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indolin (Z., F., *G.* **21** II, 326). Einw. von Methyljodid: Z., F., *G.* **21** II, 328; PI., *R. A. L.* [5] 7 I, 365; *G.* **28** II, 48.

Salze, 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyl-indoleniniumsalze $C_{14}H_{20}N\cdot Ac = C_6H_4<\frac{C(CH_3)_2}{N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid, 3.3-Dimethyl-2-isopropyl-indolenin-jodmethylat $C_{14}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin und Jodwasserstoffsäure in Äther (PICCININI, *R. A. L.* [5] 7 I, 364; *G.* **28** II, 46). Weitere Bildungsweisen s. o. bei 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin. Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (Zers.) (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 326), 178—179° (PI., *R. A. L.* [5] 7 I, 364; *G.* **28** II, 46), 185° (Zers.) (PLANCHER, *B.* **31**, 1499; *G.* **28** II, 432). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (PI.). Geht beim Erhitzen auf 180—190° in 1.2.3-Trimethyl-3-isopropyl-indoleninium-jodid über (PL., *R. A. L.* [5] 11 II, 182). — $C_{14}H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 152—153° (PI.). — Pikrat $C_{14}H_{20}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 128—129° (PI.), 128° (PL., *G.* **28** II, 433).

5. ***2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin, α-Methyl-β.β-diäthyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Diäthyl-2-methylen-indolin, β.β-Diäthyl-α-methylen-indolin*** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N}\geqslant C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{NH}>C:CH_2$. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *B.* **31**, 1493. — *B.* Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Kälte (PL., *B.* **31**, 1495). Neben anderen Produkten aus 2-Methyl-indol beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 95—100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 360; CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2476; *G.* **27** I, 391; PL., *G.* **28** II, 343; vgl. auch PICCININI, *G.* **28** II, 89); Trennung von 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin erfolgt durch Kochen des Gemisches mit Acetanhydrid und Natriumacetat; dabei entstehen 1.3.3-Triäthyl-2-acetonyliden-indolin und 1-Acetyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin; nur die letzte Verbindung wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin gespalten (C., PL.). — Kp_{25}: 139—140° (C., PL.); Kp_{750}: 255—257° (korr.) (F., ST.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung 3.3-Diäthyl-indolenin-carbonsäure-(2) (PL., *G.* **28** II, 363). Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolin (C., PL.). Beim Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung erhält man 3.3-Diäthyl-indolenin-aldoxim-(2) (PL., *G.* **28** II, 406). Beim Erhitzen mit Methyljodid bildet sich 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indoleniniumjodid (F., ST.; C., PL.; PL., *G.* **28** II, 350). Mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 150° entsteht 1-Acetyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin (PL., *G.* **28** II, 357; vgl. auch C., PL.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle (C., PL., *G.* **27** I, 400). — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 189—190° (C., PL.; PL., *B.* **31**, 1496; PI.).

1-Methyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin $C_{14}H_{19}N = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N(CH_3)}>C:CH_2$. *B.* 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indoleninium-jodid (s. u.) entsteht aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin und Methyljodid beim Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 361; CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2479; *G.* **27** I, 401; PL., *G.* **28** II, 350); die Base wird aus dem Jodid durch Einw. von Kalilauge isoliert (PL.). — Kp_{25}: 147—150°; Kp_{753}: 257—260° (PL.). — Rötet sich an der Luft (PL.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1-Methyl-3.3-diäthyl-oxindol (PL.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indolin (PL.).

Salze, 1.2-Dimethyl-3.3-diäthyl-indoleniniumsalze $C_{14}H_{20}N\cdot Ac = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid, 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin-jodmethylat $C_{14}H_{20}N\cdot I$. *B.* s. o. bei 1-Methyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2479; *G.* **27** I, 401). F: 189° (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 361; C., PL.; PL., *G.* **28** II, 350).

1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin $C_{15}H_{21}N = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{N(C_2H_5)}>C:CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus 2-Methyl-indol beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 95—98° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2476; *G.* **27** I, 391; PL., *G.* **28** II, 343; vgl. auch PICCININI, *G.* **28** II, 89); über die Trennung von

2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin s. dort. 2-Methyl-1.3.3-triäthyl-indoleniniumjodid (s. u.) entsteht aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin bei Einw. von Äthyljodid bei 100° (C., PL.). — Öl von chinolinartigem Geruch. Kp_{18}: 138—140° (C., PL.); Kp_{760}: 265° (PL., *G.* **28** II, 346). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 2-Methyl-1.3.3-triäthyl-indolin (C., PL.; vgl. auch PL., *G.* **28** II, 347).

Salze, 2-Methyl-1.3.3-triäthyl-indoleniniumsalze $C_{15}H_{22}N\cdot Ac$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(C_2H_5)(Ac)}>C\cdot CH_3$. — Jodid, 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin-jodäthylat $C_{15}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin und Jodwasserstoffsäure (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2481; *G.* **27** I, 412). Eine weitere Bildungsweise s. o. bei 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145—146°. — Pikrat $C_{15}H_{22}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (PL., *G.* **28** II, 344; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 559). F: 119—120° (PL.).

1-Acetyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin $C_{15}H_{19}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(CO\cdot CH_3)}>C:CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 150° (PLANCHER, *G.* **28** II, 357). — Kp_{25}: ca. 185—187°. Löslich in mäßig konzentrierten Säuren. — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° 3.3-Diäthyl-2-acetonyl-indolenin. Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 3.3-Diäthyl-2-methylen-indolin.

1-Benzoyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin $C_{20}H_{21}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N(CO\cdot C_6H_5)}>C:CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge (CIAMICIAN, PLANCHER, *B.* **29**, 2479; *G.* **27** I, 400). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74—75°.

6. ***Acridin-oktahydrid-(1.2.3.4.9.10.11.12), 1.2.3.4.9.10.11.12-Oktahydro-acridin*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, PETZOLD, SCHULTHEISS, *B.* **56** [1923], 1348. — *B.* Aus Acridin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—230° (GRAEBE, *B.* **16**, 2831). Aus 9.10-Dihydro-acridin beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (GR.; GR., CARO, *A.* **158**, 280). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 84°. Kp_{760}: 320°. — Reduziert bei Gegenwart von Ammoniak Silbersalze. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

7. ***[Benzo-1'.2':7.8-chinolin]-oktahydrid-(1.2.3.4.3'.4'.5'.6')***[1], ***1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin]***[1], ***7.8-Tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** („ar. Oktahydro-α-naphthochinolin") $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7.8-Benzo-chinolin durch Behandeln mit Natrium in Amylalkohol (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2484). — Tafeln (aus Ligroin). Trigonal (B., ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 801). F: 47—48°. $Kp_{37,5}$: 216°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{26}H_{26}N_2$ (Nadeln aus Chloroform + Alkohol; F: 282°). Bei Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure in schwach saurer Lösung entsteht [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-(benzo-1'.2':7.8-chinolin)]. — Beim Erwärmen mit Eisenchlorid in saurer Lösung tritt eine carmoisinrote Färbung auf, die in der Kälte verschwindet. Chromsäure in essigsaurer Lösung bewirkt vorübergehende violettrote Färbung. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Tafeln. Monoklin prismatisch (B., ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 801). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 187°. — $2C_{13}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Scheidet sich unter verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Modifikationen ab; eine davon, ein krystallines(?), orangefarbenes Pulver, wird bei 170—180° dunkel und flüssig; eine zweite besteht aus strohgelben Krystallen; eine dritte Modifikation scheidet sich nur in der Hitze als rötlicher Niederschlag ab. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 155—156° (unter Bräunung).

1-Methylderivat $C_{14}H_{19}N = C_{13}H_{16}N\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] bei Einw. von Methyljodid (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2489). — Blättchen (aus Alkohol). F: 37—38°. — $C_{14}H_{19}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 202°.

1-Acetylderivat $C_{15}H_{19}ON = C_{13}H_{16}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] beim Erwärmen mit Acetanhydrid (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2489). — Prismen (aus Ligroin). Triklin (B., ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 802). F: 68° bis 69°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Nitrosoderivat $C_{13}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{16}N \cdot NO$. *B.* Aus 1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-Oktahydro-[benzo-1′.2′:7.8-chinolin] bei Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2488). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77,5°.

8. ***5.6-Benzo-chinolin-oktahydrid-(1.2.3.4.7.8.9.10), 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin*** („ac. Oktahydro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-Oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin] aus 5.6-Benzo-chinolin beim Behandeln mit Natrium in Amylalkohol; die Trennung von der isomeren Verbindung erfolgt durch Ausfällen aus Ligroin mit feuchtem Kohlendioxyd, wobei die isomere Verbindung größtenteils in Lösung bleibt, Lösen des Salzes in verd. Säure und Behandeln mit Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur, wobei nur die isomere Verbindung in ein Nitrosoderivat übergeht, das durch Ausschütteln mit Äther entfernt wird (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2653). — Prismen (aus Ligroin) oder Nadeln. F: 91°. Kp_{727}: 321°. Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol 1-Benzoldiazo-1.2.3.4.7.8.9.10-oktahydro-5.6-benzo-chinolin. — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Ferrichlorid citronengelb. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Prismen. F: 252°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Salzsäure. — Nitrit. Prismen. F: 238°. Leicht löslich in Wasser. Beständig gegen siedendes Wasser und kalte Säuren. — Nitrat. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Goldgelbe Tafeln oder hellgelbe Blättchen. F: 250° (beginnt bei 240° sich zu schwärzen). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Acetylderivat $C_{15}H_{19}ON = C_{13}H_{16}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2656). — Prismen (aus Ligroin). F: 110,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Wird bei gelindem Erwärmen mit verd. Säuren hydrolysiert.

1-Nitrosoderivat $C_{13}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{16}N \cdot NO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin mit 1 Mol Natriumnitrit in überschüssiger Salzsäure auf 110—120° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2657). — Tafeln (aus Alkohol). F: 122,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Mineralsäuren.

1-Benzoldiazo-1.2.3.4.7.8.9.10-oktahydro-5.6-benzo-chinolin $C_{19}H_{21}N_3 = C_{13}H_{16}N \cdot N{:}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2656). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren. — Pikrat $C_{19}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. Fast unlöslich in Äther.

9. ***[Benzo-1′.2′:5.6-chinolin]-oktahydrid-(1.2.3.4.3′.4′.5′.6′)*** [1], ***1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-Oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin]*** [1]. ***5.6-Tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** („ar. Oktahydro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin (s. o.) aus 5.6-Benzo-chinolin beim Behandeln mit Natrium in Amylalkohol; Trennung von der isomeren Verbindung s. dort (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2654). — Farblose Nadeln. Krystallisiert aus Ligroin in gelblichen Prismen, die wahrscheinlich Krystall-Lösungsmittel enthalten. F: 60,5°. Kp_{727}: 325°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat braunrote Flocken. — Gibt mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung eine grünlichgelbe Färbung, die beim Erhitzen in Rotbraun umschlägt. Mit Ferrichlorid tritt beim Erwärmen eine anfangs gelbe, später braungrüne Färbung auf. Bei der Kondensation mit p-Diazobenzolsulfonsäure entsteht ein bordeauxroter Farbstoff. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Blättchen oder Prismen. F: 219°. Löslich in Alkohol und Chloroform. — $2C_{13}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Blättchen. F: 178°. Schwärzt sich beim Erwärmen.

1-Acetylderivat $C_{15}H_{19}ON = C_{13}H_{16}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-Oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin] beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2660). — Krystalle (aus Chloroform). F: 68,5—69°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Nitrosoderivat $C_{13}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{16}N \cdot NO$. *B.* Aus 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] bei Einw. von Natriumnitrit in saurer Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2660). — Monoklin-prismatische, gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

10. ***2-Methyl-carbazol-hexahydrid-(1.2.3.4.10.11), 2-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol beim Erwärmen mit Zinn und alkoh. Salzsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 71) oder beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 230° (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 636). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 102—103° (PL., C.), 111° (B.). — Hydrobromid. F: 230—231° (PL., C.). — Hydrojodid. F: 227° bis 229° (PL., C.). — $2C_{13}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (PL., C.).

9-Benzoyl-2-methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{20}H_{21}ON = C_{13}H_{16}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (BORSCHE, *A.* **359**, 72). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 89° (Bo.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 2'-Benzamino-4-methyl-diphenyl (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1993; *B.* **43** [1910], 2881).

2-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-carbonsäure-(9)-amid $C_{14}H_{18}ON_2 = C_{13}H_{16}N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (BORSCHE, *A.* **359**, 72). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153° bis 154°.

9-Nitroso-2-methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{13}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{16}N \cdot NO$. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 71). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62°.

11. ***11-Methyl-carbazol-hexahydrid-(1.2.3.4.10.11), 11-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 9.11-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumjodid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor anfangs auf 150°, dann auf 200—230° (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 220) sowie aus 11-Dichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr anfangs auf 150°, dann auf 250° (PL., TESTONI, *R. A. L.* [5] **10** I, 306). — Kp_{13}: ca. 158—162° (PL., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 11-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin (PL.). — $C_{13}H_{17}N + HBr$. Krystalle. F: 228° (PL., T.). — $C_{13}H_{17}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197° (PL.). — Pikrat. Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 161°. Leicht löslich in Alkohol (PL.).

12. ***4-Methyl-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, γ-Methyl-julolidin*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxo-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin beim Erwärmen mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad (REISSERT, *B.* **25**, 118). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Öl. Kp: 283—287° (geringe Zers.). — Wird beim Aufbewahren bald dunkelbraun. Ferrichlorid-Lösung bewirkt dunkelrote Färbung. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmilzt teilweise unter Zersetzung bei 130—140°.

13. ***6-Methyl-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, p-Methyl-julolidin*** $C_{13}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Form-p-toluidid beim Kochen mit 3-Chlor-1-brom-propan (PINKUS, *B.* **25**, 2804). — Rötet sich an der Luft. — $C_{13}H_{17}N + HI$. Nadeln (aus Alkohol).

8. Stammkerne $C_{14}H_{19}N$.

1. ***2.4 (oder 2.7)-Diisopropyl-indol*** $C_{14}H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3 <_{NH}^{CH}> C \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des dimolekularen (?) 2-Isopropyl-pyrrols (S. 176) oder in geringerer Menge aus 2-Isopropyl-pyrrol beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf (DENNSTEDT, *B.* **21**, 3430, 3432). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Kp: 295—300° (geringe Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leicht flüchtig mit Alkoholdampf, schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen. Bei Einw. von Natriumnitrit in Eisessig entsteht ein gelber, krystalliner Niederschlag. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 120° bildet sich eine Verbindung $C_{17}H_{25}N$ (S. 338). Liefert beim Kochen

mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2.4 (oder 2.7)-Diisopropyl-3-acetyl-indol. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht Benzyliden-bis-[2.4 (oder 2.7)-diisopropyl-indol] (Syst. No. 3493). Bei Einw. von Phthalsäureanhydrid bilden sich rote Krystalle, die beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln. F: 115° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol mit gelber Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{25}N$ (PLANCHER, Priv.-Mitt.). *B.* Aus 2.4 (oder 2.7)-Diisopropyl-indol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (DENNSTEDT, *B.* **21**, 3437). — Gelbliches Öl. Kp: 298—300° (Zers.) (D.). — Färbt sich an der Luft rot (D.). Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid einen goldgelben Niederschlag (D.). — $2C_{17}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 177° (Zers.); unlöslich in Wasser; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (D.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (D.).

2. ***2.3.3-Triäthyl-indolenin, α.β.β-Triäthyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Diäthyl-2-äthyliden-indolin, β.β-Diäthyl-α-äthyliden-indolin*** $C_{14}H_{19}N = C_6H_4 <\overset{C(C_2H_5)_2}{\underset{N}{}}> C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 <\overset{C(C_2H_5)_2}{\underset{NH}{}}> C:CH \cdot CH_3$.

1.3.3-Triäthyl-2-äthyliden-indolin $C_{16}H_{23}N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > C:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Äthyl-indol durch wiederholtes Erhitzen mit Äthyljodid im Autoklaven auf 120° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **14** II, 35). — Kp_{40}: 187°. — Färbt sich bald rot. — Pikrat, 1.2.3.3-Tetraäthyl-indoleninium-pikrat $C_{22}H_{26}O_7N_4 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)(O \cdot C_6H_2O_6N_3) \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°.

3. ***2-Methyl-5.6-benzo-chinolin-oktahydrid-(1.2.3.4.7.8.9.10), 2-Methyl-1.2.3.4.7.8.9.10-oktahydro-5.6-benzo-chinolin, 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinaldin*** („ac. Oktahydro-β-naphthochinaldin") $C_{14}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge neben 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] aus 5.6-Benzo-chinaldin beim Kochen mit Natrium in Amylalkohol (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2662, 2669). — Nadeln. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Wasser. Fast unlöslich in Natronlauge. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Hydrochlorid. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Reagiert neutral. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln. — Pikrat. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in der Hitze.

4. ***2-Methyl-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]-oktahydrid-(1.2.3.4.3'.4'.5'.6')*** [1]. ***2-Methyl-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]*** [1], ***1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin], 5.6-Tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin*** („ar. Oktahydro-β-naphthochinaldin") $C_{14}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt bei der Reduktion von 5.6-Benzo-chinaldin durch Erwärmen mit Natrium in Amylalkohol (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2662). — Prismen (aus Ligroin), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Ligroin, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat 1-Benzoldiazo-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] (S. 339), bei Abwesenheit von Natriumacetat 8-Benzolazo-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] (Syst. No. 3448). — Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Silbernitrat vorübergehend blau. Verhalten bei Einw. von Ferrichlorid und von Kaliumdichromat: B., ST. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. Krystalle. F: 210°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Reagiert sauer. — Sulfat. Sehr leicht löslich. — $C_{14}H_{19}N + HNO_3$. Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Wasser und verd. Salpetersäure in der Hitze. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln.

1-Acetylderivat $C_{16}H_{21}ON = C_{14}H_{18}N \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 92° (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2664). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

1-Nitrosoderivat $C_{14}H_{18}ON_2 = C_{14}H_{18}N \cdot NO$. Strohgelbe Nadeln. F: 86° (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2664). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Benzoldiazo-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] [1]) $C_{20}H_{23}N_3 = C_{14}H_{18}N \cdot N{:}N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2664). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). Rhombisch bipyramidal (B., ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 802). F: 97,5—98°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, siedendem Alkohol und siedendem Ligroin. — Wird beim Kochen mit Mineralsäuren zersetzt.

9. 4-Methyl-1-isopropyl-carbazol-hexahydrid-(1.2.3.4.10.11), 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{16}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (BORSCHE, *A.* **359**, 73). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71°.

H CH₃ / C—CH—CH₂ / NH—C—CH—CH₂ / H CH(CH₃)₂

4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-carbonsäure-(9)-amid $C_{17}H_{24}ON_2 = C_{16}H_{22}N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-hydrochlorid bei Einw. von Kaliumcyanat (BORSCHE, *A.* **359**, 74). — Nadeln (aus Methanol). F: 87—88°.

9-Nitroso-4-methyl-1-isopropyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{16}H_{22}ON_2 = C_{16}H_{22}N \cdot NO$. Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 140—141° (BORSCHE, *A.* **359**, 73).

G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N$.

1. Stammkerne C_9H_7N.

1. *2.3-Benzo-pyridin, Chinolin* C_9H_7N. Stellungsbezeichnung für die vom Namen „Chinolin" abgeleiteten Namen s. in Formel I bezw. II.

I. (Ringpositionen: 5, 10, 4, 6, 3, 7, N, 2, 8, 9, 1) II. (ana, γ, p, β [2]), m, N, α, o)

Literatur: S. METZGER, Pyridin, Chinolin und deren Derivate [Braunschweig 1885], S. 12; A. REISSERT, Das Chinolin und seine Derivate [Braunschweig 1889].

Geschichtliches.

Chinolin wurde zuerst im Jahre 1834 von RUNGE (*Ann. Phys.* **31**, 68) im Steinkohlenteerdestillat beobachtet und von ihm Leukol (von λευκός und Oleum) genannt, weil es keine Farbreaktionen zeigt. GERHARDT erhielt die Base 1842 bei der Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Ätzkali und gab ihr den Namen Chinolein (Chinoilin) (*A. ch.* [3] **7**, 251; *A.* **42**, 311; **44**, 279), den BERZELIUS in seinem Jahresber. (**23**, 357) in Chinolin umänderte. Infolge von Verschiedenheiten im Verhalten, die auf Beimengung schwierig abzutrennender Homologen beruhten, wurde die Identität von Leukol und Chinoilin erst 1882 erkannt (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 1; vgl. **2**, 28). LAURENT ermittelte 1847 die der Formel C_9H_7N entsprechende Zusammensetzung (*A. ch.* [3] **19**, 367). Die heute gültige Strukturformel wurde von KÖRNER vorgeschlagen (zitiert bei A. CALM, K. v. BUCHKA, Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate [Braunschweig 1889—1891], S. 23; BAEYER, *A.* **155**, 321; vgl. a. DEWAR, *Chem. N.* **23**, 40; *J.* **1871**, 754) und durch die Darstellung aus Allylanilin (KOENIGS, *B.* **12**, 453) sowie aus 2.3-Dichlor-chinolin, das durch Umformung von 2-Nitrohydrozimtsäure gewonnen war (BAEYER, *B.* **12**, 460, 1320), bewiesen.

Bildung.

Chinolin entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 37, 76; vgl. RUNGE, *Ann. Phys.* **31**, 68; O. FISCHER, *B.* **16**, 720; JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 1084). Findet sich auch im Braunkohlenteer (DOEBNER, *B.* **28**, 107) und in dem bei der Verhüttung (Destillation) von Quecksilbererzen anfallenden „Stuppfett" (GOLDSCHMIEDT, v. SCHMIDT, *M.* **2**, 17). — Chinolin bildet sich spurenweise beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* **1**, 317; **2**, 141). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 190° (SK., *M.* **1**, 317; **2**, 141; KOENIGS, *B.* **13**, 912; vgl. MARGOSCHES, *J. pr.* [2]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Vgl. O. FISCHER, *B.* **17**, 755 Anm.

70, 130); in guter Ausbeute erhält man es, wenn man dem Reaktionsgemisch Oxydationsmittel zusetzt, z. B. Nitrobenzol (SK., *M.* **2**, 141), 3-Nitro-benzoesäure (SCHLOSSER, SK., *M.* **2**, 535), Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 703; D. R. P. 87334; *C.* **1896** II, 614; *Frdl.* **4**, 1135) oder Oxyde bezw. Sulfate seltener Erden (MARG., *J. pr.* [2] **70**, 134). Zum Mechanismus der SKRAUPschen Reaktion vgl. a. BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 94; *Bl.* [4] **3**, 671; BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 424. Chinolin bildet sich in geringer Menge bei der trocknen Destillation eines Kondensationsprodukts aus Anilin und Acrolein (KOE., *B.* **13**, 911; vgl. jedoch MANN, *Soc.* **121** [1922], 2178). Entsteht ferner (neben p-Phenanthrolin, Syst. No. 3487) beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (LELLMANN, LIPPERT, *B.* **24**, 2623). Bildet sich beim Überleiten von Allylanilin über dunkelrotglühendes Bleioxyd (KOE., *B.* **12**, 453). Beim Erhitzen von [γ-Brom-allyl]-anilin für sich oder im Gemisch mit Bleioxyd (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 250). Beim Erhitzen von N-Methyl-acetanilid mit Zinkchlorid auf 290°, neben p-Toluidin (PICTET, FERT, *B.* **23**, 1903). Durch Kondensation von o-Toluidin mit Glyoxal und nachfolgendes Erhitzen mit Natronlauge auf 150° (KULISCH, *M.* **15**, 276). Bei der Reduktion von 2-Nitro-zimtaldehyd (BAEYER, DREWSEN, *B.* **16**, 2207). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetaldehyd und wenig Natronlauge (FRIEDLAENDER, *B.* **15**, 2574; FR., GOHRING, *B.* **16**, 1834). Chinolin bildet sich aus Tetrahydrochinolin beim Durchleiten durch ein mit Bimssteinstücken beschicktes, glühendes Rohr (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 738), beim Erhitzen mit Jod in Alkohol auf 100° (SCHMIDT, *Ar.* **237**, 563), beim Erhitzen mit Mercuriacetat-Lösung im Rohr auf 130—150° (TAFEL, *B.* **25**, 1620, 1622) sowie beim Erhitzen mit Nitrobenzol (LELLMANN, REUSCH, *B.* **22**, 1390). Aus 2-Methyl-indol beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (PICTET, *B.* **38**, 1949; vgl. auch PADOA, SCAGLIARINI, *G.* **39** I, 379 Anm. 2), in geringer Menge auch beim Erhitzen mit Zinkchlorid (E. FISCHER, STECHE, *B.* **20**, 819). Aus 2.3-Dichlor-chinolin durch Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol (BAEYER, *B.* **12**, 460) oder besser durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 240° (BAEY., *B.* **12**, 1321) und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure (BAEY.). Beim Erhitzen von Chinolin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2475). Bei der Destillation von Alkalisalzen der Chinolin-carbonsäure-(3) mit Calciumhydroxyd (RIEDEL, *B.* **16**, 1614). Bei der Destillation von Chinolin-carbonsäure-(4) mit Calciumoxyd (KOENIGS, *B.* **12**, 98). Beim Erhitzen von Chinolin-dicarbonsäure-(2.3) mit Calciumhydroxyd (GRAEBE, CARO, *B.* **13**, 101). Beim Behandeln von Kynurensäure (Syst. No. 3340) mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (KRETSCHY, *B.* **12**, 1674). Chinolin erhält man neben Homologen, z. B. Lepidin (WILLIAMS, *J.* **1855**, 550), bei der Destillation von Cinchonin, Chinin oder Strychnin mit Ätzkali (GERHARDT, *A.* **42**, 311; **44**, 279); nimmt man die Zersetzung des Cinchonins bei Gegenwart von Kupferoxyd vor, so entsteht nur Chinolin (WISCHNEGRADSKY, zitiert nach KRAKAU, *B.* **13**, 2318).

Darstellung.

Zur Darstellung kleinerer Mengen nach SKRAUP verfährt man z. B. nach L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 353. Zusatz von Ferrosulfat zur Reaktionsmischung mäßigt die stürmische Umsetzung und erlaubt daher größere Ansätze: Man versetzt eine Mischung von 218 g Anilin, 865 g wasserfreiem Glycerin, 170 g Nitrobenzol und 80 g gepulvertem, krystallisiertem Ferrosulfat mit 400 cm³ konz. Schwefelsäure, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und kocht nach Beendigung der heftigen Reaktion noch 5 Stunden weiter; aus der sauren Reaktionsflüssigkeit entfernt man unverändertes Nitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf, setzt dann 1,5 kg 40%ige Natronlauge zu und destilliert erneut mit Wasserdampf; das im Destillat neben Chinolin enthaltene unveränderte Anilin führt man durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen in Phenol über, das man aus der sauren Lösung durch Destillation mit Wasserdampf entfernt; man übersättigt hierauf wieder mit konz. Natronlauge und treibt das jetzt anilinfreie Chinolin mit Wasserdampf über; das rohe Chinolin fraktioniert man unter vermindertem Druck; Ausbeute: 255—275 g (Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 466). Man erwärmt ein Gemisch von 50 Tln. Anilin, 155 Tln. Glycerin, 76 Tln. Arsensäure und 145 Tln. konz. Schwefelsäure bis zum Eintritt der heftigen Reaktion und erhält nach deren Beendigung weitere 2½ Stunden in mäßigem Sieden; man übersättigt dann mit Natronlauge, destilliert Chinolin und Anilin mit Wasserdampf und verfährt weiter wie oben; Ausbeute: 46 Tle. (KNUEPPEL, *B.* **29**, 704; D. R. P. 87334; *Frdl.* **4**, 1134). Zur Gewinnung aus Steinkohlenteer vgl. G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 236.

Reinigung. Durch Kochen des rohen Chinolins mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung (SKRAUP, *M.* **2**, 144), durch Behandeln mit Zinkchlorid und Salzsäure und Zersetzen des Chinolin-Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Natronlauge (s. GATTERMANN-WIELAND; vgl. DARZENS, DELABY, HIRON, *Bl.* [4] **47** [1930], 232) sowie durch Überführung in das saure Sulfat (SK.) oder in das Dichromat (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 8). Völlige Entwässerung

erreicht man durch Destillieren der über Ätzkali oder Phosphorpentoxyd vorgetrockneten Base mit aktiviertem Aluminium (BECKMANN, *Z. a. Ch.* **51**, 237).

Physikalische Eigenschaften.

Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. E: —19,5° (ALTSCHUL, v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 24), —22,6° (TIMMERMANS, *C.* **1911** II, 1016). F: —15° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [1932], S. 135). Kp_{760}: 238,05° (korr.) (J.), 238,0° (korr.) (G. W. A. KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 67; PERKIN, *Soc.* **69**, 1248), 237,5° (korr.) (YOUNG, *Soc.* **55**, 484); $Kp_{749,2}$: 236,9° (korr.) (Y.); $Kp_{746,8}$: 237,1° (korr.) (SKRAUP, *M.* **2**, 145); Kp_{17}: 114° (PATTERSON, MCDONALD, *Soc.* **95**, 326); Siedepunkt zwischen 9,2 mm Druck (104,8°) und 40,5 mm Druck (132,0°): KA. Dampfdruck bei 80°: 3,10; bei 100°: 8,48; bei 120°: 20,66; bei 180°: 172,4; bei 200°: 303,4; bei 220°: 505,7 mm (Y.). Chinolin ist mit Wasserdampf flüchtig (GERHARDT, *A.* **42**, 311; **44**, 279). D_4^{20}: 1,0929 (J.). D_0^0: 1,1081; D_0^{20}: 1,0947; D_0^{50}: 1,0699 (SKR., *M.* **2**, 145); $D_4^{21,9}$: 1,0895 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); D_4^{25}: 1,0900 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 401); $D_4^{16,2}$: 1,0974; D_4^{141}: 0,9289 (EIJKMAN, *R.* **14**, 189); $D^{10,5}$: 1,1013; D^{31}: 1,0851; $D^{57,6}$: 1,0641; $D^{108,3}$: 1,0233; $D^{149,6}$: 0,9299 (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868); D_5^5: 1,1055; D_{10}^{10}: 1,1018; D_{15}^{15}: 1,0985; D_{20}^{20}: 1,0955; D_{25}^{25}: 1,0930 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1214); D_4^{234}: 0,9211 (SCHIFF, *B.* **19**, 566). Viscosität: WAGNER, *Ph. Ch.* **46**, 877. Oberflächenspannung bei 15,4°: 45,1 dyn/cm; bei 78,4°: 37,4 dyn/cm (RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 466); zwischen 10,5° (41,3 dyn/cm) und 149,8° (28,2 dyn/cm): BOLLE, GUYE, *J. Chim. phys.* **3**, 40; zur Oberflächenspannung vgl. a. DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; RENARD, GUYE, *J. Chim. phys.* **5**, 100. Ebullioskopische Konstante (für 1 kg Lösungsmittel): 5,84 (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **36**, 3430), 5,61 (BECKMANN, *Z. a. Ch.* **51**, 237). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1122,3 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 964). n_D^{20}: 1,6268 (J.); $n_\alpha^{24,9}$: 1,6161; $n_D^{24,9}$: 1,6245; $n_\beta^{24,9}$: 1,6470; $n_\gamma^{24,9}$: 1,6679 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 219); n_α^{20}: 1,6193; n_β^{20}: 1,6503; n_γ^{20}: 1,6807 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278); zum Brechungsvermögen vgl. a. EIJ., *R.* **14**, 189; WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 401; GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246. Dielektr.-Konst. bei 21° (λ = 84 cm): 8,8 (SCHLUNDT, *J. phys. Chem.* **5**, 165; vgl. a. MATHEWS, *J. phys. Chem.* **9**, 666); Dielektr.-Konst. bei 20° ($\lambda = \infty$): 8,9 (TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428); Dielektr.-Konst. zwischen —94° und —195°: DEWAR, FLEMING, *Pr. Roy. Soc.* **61**, 364. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1115, 1245.

Chinolin ist sehr hygroskopisch; nimmt beim Aufbewahren in wasserdampfgesättigter Atmosphäre ca. 22% Wasser auf; die Lösung trübt sich bei Handwärme (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 9). Chinolin löst Schwefel, Phosphor, Arsentrioxyd (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 79) und viele anorganische Salze (vgl. z. B. BECKMANN, *Z. a. Ch.* **51**, 236). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; ist mit Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar (HOF.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **62**, 251; **66**, 141; *G.* **39** I, 571; vgl. dazu HANTZSCH, *Ph. Ch.* **62**, 628; **68**, 209; *G.* **39** II, 522. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 663; in Anilin und Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 43, 63. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **41**, 47. Elektrisches Leitvermögen von Chinolin in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 556; WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 441; in Sulfurylchlorid und Arsentrichlorid: WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 444, 445. Elektrische Leitfähigkeit im Gemisch mit äquivalenten Mengen Salzsäure und Schwefelsäure: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335, 336. Leitvermögen von Chinolin in flüssiger Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff bei —80°: WALKER, MCINTOSH, ARCHIBALD, *Soc.* **85**, 1102. Leitvermögen von Silbernitrat und Kobaltbromür in Chinolin: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 181. Über das Leitvermögen von Eisenchlorid und Quecksilberchlorid in Chinolin vgl. KAHLENBERG, LINCOLN, *J. phys. Chem.* **3**, 19. Einfluß von Chinolin auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 118. — Chinolin ist eine schwache Base; es reagiert in Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Löst sich in Säuren unter Bildung krystallisierter Salze (GERHARDT, *A.* **42**, 311; HOF., *A.* **47**, 80). Verteilung von Säuren zwischen Chinolin und Anilin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 102. Weiteres über Bildung von Salzen s. bei diesen (S. 344—351). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 411. Grad der Hydrolyse des Chinolinhydrochlorids in $^n/_{30}$-Lösung bei 60°: 2% (ermittelt durch Zuckerinversion) (WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 582); in $^n/_{10000}$-Lösung und $^n/_{20000}$-Lösung bei 15°: 16% (ermittelt durch Farbänderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 2138). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $1,6 \times 10^{-9}$ (VE.), bei 25°: $1,1 \times 10^{-9}$ (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [1932], S. 135).

Beschleunigende Wirkung auf die Anlagerung von Alkoholen an Diphenylketen: STAUDINGER, *A.* **356**, 87. Beschleunigende Wirkung auf den Verlauf der CLAISENschen und GRIGNARDschen Reaktion: TINGLE, GORSLINE, *Am.* **37**, 483; **40**, 73.

Chemisches Verhalten.

Chinolin gibt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′) (Syst. No. 3491) (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* **17**, 1965; vgl. a. O. W. FISCHER, *M.* **5**, 423). Beim Erhitzen von Chinolin-hydrochlorid für sich oder mit Chinolin auf 180—200° erhielt CLAUS (*B.* **14**, 1939) Dichinolin (S. 351); nach WEIDEL (*M.* **8**, 123) tritt unter diesen Bedingungen jedoch nur in Gegenwart von Sauerstoff eine Reaktion ein; er erhielt beim Erhitzen von Chinolin-hydrochlorid mit Sauerstoff auf 250° sowie beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 170—200° erhitzes Gemisch von Chinolin und Chinolin-hydrochlorid bei Gegenwart von platiniertem Asbest Dichinolyl-(2.3′) (Syst. No. 3491) (W., *M.* **8**, 121, 123; vgl. CARLIER, EINHORN, *B.* **23**, 2895; EIN., SHERMAN, *A.* **287**, 44). Bei der Oxydation von Chinolin mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Hitze bildet sich hauptsächlich Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 107; *A.* **204**, 117; SKRAUP, *M.* **2**, 147; vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 312). Chinolin gibt beim Erwärmen mit Chlorkalk-Lösung Carbostyril (ERLENMEYER, ROSENHEK, *B.* **19**, 489). Oxydation durch konz. Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilbernitrat: WOLFFENSTEIN, BÖTERS, D. R. P. 194883; *C.* **1908** I, 1005; *Frdl.* **9**, 141. Chinolin wird durch Wasserstoff bei 160—180° bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin reduziert (DARZENS, *C. r.* **149**, 1002); hydriert man bei 240° und unter einem Druck von 110 Atm. mit Nickeloxyd als Katalysator, so erhält man je nach der Reaktionsdauer trans-Dekahydrochinolin (S. 156) allein oder im Gemisch mit Tetrahydrochinolin (IPATJEW, *B.* **41**, 992; Ж. **40**, 493). PADOA, CARUGHI (*R. A. L.* [5] **15** II, 115; *G.* **36** II, 663) erhielten beim Hydrieren von Chinolin bei 260—280° mit einem bei 350° dargestellten Nickelkatalysator Methylketol und andere Produkte (vgl. dazu DARZ.). Bei der elektrolytischen Reduktion von Chinolin in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode erhält man Tetrahydrochinolin, „dimeres Dihydrochinolin" $(C_9H_9N)_2$ und „trimeres Dihydrochinolin" $(C_9H_9N)_3$ (S. 351) (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 580). Tetrahydrochinolin entsteht auch bei der Reduktion von Chinolin mit Zinn und Salzsäure (WISCHNEGRADSKY, *B.* **13**, 2400; KRETSCHY, *M.* **2**, 83) oder mit Natrium und siedendem Alkohol (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1142; BAM., WILLIAMSON, *B.* **27**, 1465 Anm. 1). Tetrahydrochinolin und „dimeres Dihydrochinolin" erhält man bei der Reduktion von Chinolin mit Zink und Salzsäure (WISCH., *B.* **12**, 1481) oder mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (KOENIGS, *B.* **14**, 100). „Dimeres Dihydrochinolin" bildet sich auch beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Eisessig (KOE., *B.* **12**, 101, 252) oder mit Zinkstaub und Ammoniak (KOE., *B.* **14**, 99). Beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium ohne Lösungsmittel erhält man nach WILLIAMS (*Chem. N.* **37**, 85; **43**, 146) und CLAUS (*B.* **14**, 1939) Dichinolin, während nach WEIDEL (*M.* **2**, 491; **8**, 120; WEI., GLÄSER, *M.* **7**, 326; vgl. CARLIER, EINHORN, *B.* **23**, 2895; EI., SHERMAN, *A.* **287**, 49) hierbei Dichinolyl-(2.3′) (Syst. No. 3491) und Tetrahydrochinolin entstehen. Chinolin liefert bei Einw. von Chlor in essigsaurer Lösung x.x.x-Trichlor-2-oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (ROTHEIT, *J. pr.* [2] **29**, 300). Beim Behandeln von Chinolin mit 2 Mol Schwefeldichlorid zuerst unter Kühlung, dann bei 130—140° bilden sich 3-Chlor-chinolin und x.x.x-Trichlor-chinolin; bei höherer Temperatur entsteht daneben Thiochinanthren (Syst. No. 4633) (EDINGER, LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 348; ED., *B.* **29**, 2456). Wird durch Chlorkalk in kalter, verdünnter borsaurer Lösung in N-Chlor-α-chinolon (Syst. No. 3184) und Carbostyril übergeführt (EINHORN, LAUCH, *B.* **19**, 53; *A.* **243**, 342; vgl. ERLENMEYER, ROSENHEK, *B.* **18**, 3295). Chinolin-hydrobromid gibt beim Erwärmen mit Brom in Chloroform das Perbromid $C_9H_7N + HBr + 2Br$ (S. 345) (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* **19**, 2766). Beim Erhitzen von Chinolin-hydrochlorid mit der äquimolekularen Menge Brom in konzentrierter wäßriger Lösung auf ca. 180° erhält man 3-Brom-chinolin, 3.6-Dibrom-chinolin und andere Produkte (LA COSTE, *B.* **14**, 915). 3-Brom-chinolin entsteht auch beim Erhitzen des Perbromids $C_9H_7N + HBr + 2Br$ auf 180° (CL., CO., *B.* **19**, 2766). Beim Erhitzen von Chinolin mit Brom bei Gegenwart von Wasser auf 150° bildet sich x.x.x.x-Tetrabrom-chinolin vom Schmelzpunkt 207° (LJUBAWIN, Ж. **18**, 434). Bei Einw. von Brom auf Chinolin in Schwefelkohlenstoff-Lösung entsteht x.x.x.x-Tetrabrom-chinolin vom Schmelzpunkt 119° (CL., ISTEL, *B.* **15**, 820). Beim Erhitzen mit Brom und Schwefel auf 180—190° liefert Chinolin 3-Brom-chinolin (ED., *J. pr.* [2] **54**, 358). Bei Einw. von Schwefelbromür S_2Br_2 unter Eiskühlung erhält man 3-Brom-chinolin und geringe Mengen x.x.x-Tribrom-chinolin vom Schmelzpunkt 166° (ED., *J. pr.* [2] **54**, 356; *B.* **29**, 2459). Chinolin gibt beim Erhitzen mit Jod, Quecksilberoxyd (bezw. Jodsäure) und konz. Kaliumjodid-Lösung auf höhere Temperatur x-Jod-chinolin (LA C., *B.* **18**, 781). Liefert beim Erhitzen mit Jod in konz. Schwefelsäure 5-Jod-chinolin und x.x-Dijod-chinolin (ISTRATI, *C. r.* **127**, 520). Beim Eintragen von Chinolin-sulfat und Jod in rauchende Schwefelsäure (50% SO_3-Gehalt) unter Kühlung und nachfolgenden Erhitzen auf dem Dampfbad entsteht x.x.x-Trijod-chinolin (ED., SCHUMACHER, *B.* **33**, 2887). Bei Einw. eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf Chinolin unter Kühlung erhält man 5-Nitro-chinolin und 8-Nitro-chinolin (KOENIGS, *B.* **12**, 449; CL., KRAMER, *B.* **18**, 1243; NOELTING, TRAUTMANN,

B. **23**, 3655; DUFTON, *Soc.* **61**, 783; CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 390; MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 473); nitriert man in der Hitze, so bilden sich daneben 5.7-Dinitro-chinolin und 6.8-Dinitro-chinolin (CL., KR.; vgl. CL., HARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 198; KAUFMANN, DECKER, *B.* **39**, 3648; KAUF., HÜSSY, *B.* **41**, 1736, 1740). Beim Eintragen von Chinolin-nitrat in ein Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure entsteht außer 5-Nitro-chinolin und 8-Nitro-chinolin etwas x.x-Dinitro-x-oxy-chinolin (DUFTON, *Soc.* **61**, 783). Konz. Schwefelsäure gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf ca. 220° Chinolin-sulfonsäure-(8), auf 300° Chinolin-sulfonsäure-(6) (v. GEORGIEVICS, *M.* **8**, 577, 641). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure erhält man Chinolin-sulfonsäure-(8) und geringere Mengen Chinolin-sulfonsäure-(5) (LJUBAWIN, *A.* **155**, 313; BEDALL, O. FISCHER, *B.* **15**, 684; RIEMERSCHMIED, *B.* **16**, 721; O. F., *B.* **15**, 1979; **20**, 731; LA COSTE, VALEUR, *B.* **20**, 95); sulfuriert man unterhalb 130° mit 10—20% SO_3 enthaltender Schwefelsäure, so entsteht daneben Chinolin-sulfonsäure-(7) (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 260). Geschwindigkeit der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure bei 100°: FULDA, *Ph. Ch.* **6**, 494. Beim Erhitzen von Chinolin mit Schwefel auf 180° (EDINGER, *B.* **33**, 3769; ED., EKELEY, *B.* **35**, 96) oder mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf 150° (ED., *B.* **29**, 2459; ED., LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 341) entsteht Thiochinanthren (Syst. No. 4633). Einw. von Schwefeldichlorid und von Schwefelbromür s. S. 342. Mit Natrium- und Kaliumdisulfit bildet Chinolin leicht lösliche, krystallisierte Additionsverbindungen, die sich in wäßr. Lösung bei 60—70° zersetzen (BRUNCK, GRAEBE, *B.* **15**, 1785). Beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid bis auf 400° erhält man Hexachlorbenzol und Hexachloräthan (SMITH, DAVIS, *Soc.* **41**, 413).

Chinolin vereinigt sich leicht mit Alkylhalogeniden unter Bildung von Chinolinhalogenalkylaten (S. 351) (vgl. z. B. WILLIAMS, *J.* **1856**, 534). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 413; *C.* **1902** II, 86. Gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf 100° (CLAUS, HIMMELMANN, *B.* **13**, 2045) oder beim Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Lösung (REYCHLER, *Bl.* [3] **29**, 135) N-Benzyl-chinoliniumchlorid. Liefert mit 0,5 Mol Methylenjodid in Alkohol bei 100° N.N'-Methylen-bis-chinoliniumjodid (S. 356) (RHOUSSOPOULOS, *B.* **16**, 880), mit 0,5 Mol p-Xylylenbromid in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur N.N'-p-Xylylen-bis-chinoliniumbromid (MANOUKIAN, *B.* **34**, 2090). Chinolin reagiert mit Chloroform erst oberhalb 300°; gibt mit Jodoform bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $3C_9H_7N + CHI_3$ (S. 349) (RH., *B.* **16**, 202). Beim Behandeln mit Glykolchlorhydrin entsteht N-[β-Oxy-äthyl]-chinoliniumchlorid (WURTZ, *C. r.* **95**, 266; *Bl.* [2] **39**, 536; *Pr. Roy. Soc.* **33**, 451; *Chem. N.* **45**, 158). Beim Erhitzen mit α-Dichlorhydrin und wenig Wasser auf 100° erhält man eine Verbindung $C_{12}H_{10}NCl$ (S. 351) (PICTET, *C. r.* **95**, 300). Äthylalkohol wird beim Erhitzen mit Chinolin-hydrochlorid im Rohr auf 180° in Diäthyläther übergeführt (VAN HOVE, *C.* **1907** I, 235); bei der analogen Umwandlung von Propylalkohol in Dipropyläther bezw. von Isopropylalkohol in Diisopropyläther treten als Nebenprodukte x.x-Dipropyl-chinolin und x.x.x-Tripropyl-chinolin bezw. x-Isopropyl-chinolin und x.x-Diisopropyl-chinolin auf (VAN H., *C.* **1907** I, 235; **1908** II, 292). Chinolin vereinigt sich mit 2 Mol Dimethylketen zu einer Verbindung der nebenstehenden Formel (R = CH_3) (Syst. No. 3223) (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 971; **40**, 1150; vgl. ST., KL., KOBER, *A.* **374** [1910], 5); entsprechende Verbindungen [$R_2 = (C_6H_5)_2$ bezw. C_6H_4—C_6H_4>] (Syst. No. 3236) bilden sich mit Diphenylketen (ST., *B.* **40**, 1146; *A.* **356**, 105) sowie mit Diphenylenketen (ST., *B.* **39**, 3066). Chinolin gibt mit Benzaldehyd im Sonnenlicht 1-Benzoyl-1.2-dihydrochinolin (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 384). Bei Einw. von Bromcyan auf Chinolin in Gegenwart von Wasser entsteht 1-Cyan-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (v. BRAUN, *B.* **33**, 1439, 1440; *C.* **1909** II, 1993; SHIMIDZU, *C.* **1926** I, 3604). Chinolin gibt mit Acetylchlorid in wasserfreiem Äther ein unbeständiges Additionsprodukt (S. 350) (ECKSTEIN, *B.* **39**, 2138). Gibt mit 1 Mol Chloressigsäure salzsaures Chinolinbetain (S. 358) (VONGERICHTEN, *B.* **15**, 1254; IHLDER, *Ar.* **240**, 519; REITZENSTEIN, *A.* **326**, 323), mit 1 Mol Chloressigsäureäthylester N-Carbäthoxymethyl-chinoliniumchlorid (RHOUSSOPOULOS, *B.* **15**, 2006). Liefert mit 1 Mol Dichloressigsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad N.N'-Methylen-bis-chinoliniumchlorid, beim Aufbewahren in Alkohol über Kali Chinolin-dichloracetat; beim Erwärmen mit der 3-fachen Menge Dichloressigsäure wurde Chinolin-hydrochlorid isoliert (REITZ., *A.* **326**, 320). Beim Umsetzen mit Trichloressigsäure entsteht nur Chinolin-trichloracetat (REITZ., *A.* **326**, 315). Einw. von Trichloressigsäureäthylester: REITZ., *A.* **326**, 324. Chinolin gibt mit Benzoylchlorid in wasserfreiem Äther ein unbeständiges Additionsprodukt (S. 350) (ECKSTEIN, *B.* **39**, 2138). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240—250° Dichinolyl-(3.7' oder 4.7') (JAPP, GRAHAM, *Soc.* **39**, 174). Beim Schütteln von Chinolin mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge entsteht 2-Benzamino-zimtaldehyd (REISSERT, *B.* **38**, 1607, 3415). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid-Lösung erhält man 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-

chinolin (Syst. No. 3254) (REISS., B. 38, 1610; vgl. DIECKMANN, KÄMMERER, B. 40, 3737 Anm. 2). Einw. von Chinolin auf dl-Brombernsteinsäure und hochschmelzende α.α'-Dibrombernsteinsäure: DUBREUIL, C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 909, 916; vgl. dazu auch die bei den entsprechenden Umsetzungen des Pyridins auf S. 188 zitierte Literatur. Beim Erhitzen von Chinolin mit Salicylsäuremethylester auf 180° erhielt SPADY (B. 41, 2905) eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (S. 351). Erhitzt man Chinolin-hydrochlorid und Anilin bei Gegenwart von platiniertem Asbest im Sauerstoffstrom auf 180°, so erhält man 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin und Dichinolyl-(2.6') (Syst. No. 3491) (WEIDEL, M. 8, 123, 139; vgl. JELLINEK, M. 7, 351); CLAUS (B. 14, 82, 1939) erhielt beim Erhitzen von Chinolin-hydrochlorid mit Anilin Dichinolin (S. 351). Mit festem Benzoldiazoniumchlorid reagiert Chinolin heftig unter Bildung von 8-Phenyl-chinolin (MÖHLAU, BERGER, B. 26, 2004). Bei Einw. von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] (Bd. XVI, S. 485) auf Chinolin bei Gegenwart von Eisessig entsteht 8(?)-[4-Nitrophenyl]-chinolin (KÜHLING, B. 29, 168). In äther. Lösung gibt Chinolin mit Methylmagnesiumjodid die Verbindung $2C_9H_7N + CH_3 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ (ODDO, R. A. L. [5] 13 II, 105; G. 34 II, 427), mit Äthylmagnesiumbromid die Verbindung $C_9H_7N + C_2H_5 \cdot MgBr$ (F. SACHS, L. SACHS, B. 37, 3091), mit Phenylmagnesiumbromid je nach den Mengenverhältnissen die Verbindungen $3C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$ (O., R. A. L. [5] 16 I, 417; G. 37 I, 519), $2C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$ (O., R. A. L. [5] 13 II, 106; 16 I, 416; G. 34 II, 428; 37 I, 518) und $C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$ (S. 351) (S., S.; O., R. A. L. [5] 16 I, 415; G. 37 I, 516). Beim Erhitzen von Chinolin mit Magnesium und Brombenzol in Toluol auf 140° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Jod entsteht 2-Phenyl-chinolin (O., R. A. L. [5] 16 I, 543; G. 37 I, 574). Letztgenannte Verbindung erhält man auch beim Erhitzen von Chinolin mit Phenylmagnesiumbromid und Pyridin in Äther (O., R. A. L. [5] 16 I, 544; G. 37 I, 575).

Physiologisches Verhalten, Verwendung und Analytisches.

Chinolin bewirkt nach peroraler Eingabe an Kaninchen, Hunde und Menschen Vermehrung der gepaarten Schwefelsäure im Harn und die Ausscheidung einer Substanz, die nach Zerlegung mit konz. Salzsäure und Oxydation durch Luft in Chinolinchinon-(5.6) (Syst. No. 3222) übergeht (FÜHNER, Ar. Pth. 55, 34, 37; vgl. B. 38, 2715). Chinolin besitzt antipyretische und antiseptische Wirkung (WISCHNEGRADSKY, s. bei KRAKAU, B. 13, 2319; DONATH, B. 14, 178, 1769), ist jedoch gleichzeitig ein starkes Gift (HEINZ, s. bei BAMBERGER, DENGFELD, B. 23, 1154; vgl. a. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 5; S. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 225).

Chinolin selbst findet keine Verwendung; es dient zur Herstellung von Farbstoffen (Cyanine, z. B. Äthylrot, Pinaverdol), die auf die photographische Platte sensibilisierend wirken (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. [Leipzig 1931], S. 391) sowie von einigen Heilmitteln, die als Antiseptica gebraucht werden (Chinosol, Yatren).

Fällungsreaktionen: DONATH, B. 14, 1771; OECHSNER DE CONINCK, C. r. 125, 37.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinolins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_9H_7N + 2Br$. Rote Krystalle. F: 92—100° (LJUBAWIN, Ж. 18, 434). — $C_9H_7N + 4Br$. Chromrote Nadeln (aus Chloroform) (GRIMAUX, Bl. [2] 38, 124). Sehr unbeständig; verliert an der Luft Brom und Bromwasserstoff. Beim Behandeln mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol oder beim Kochen mit Chloroform entsteht die Verbindung $C_9H_7N + HBr + 2Br$. — $C_9H_7N + ClI$. Nadeln. F: 159,5° (PICTET, KRAFFT, Bl. [3] 7, 73). — $C_9H_7N + BrI$. F: 138—140° (MOUNEYRAT, C. r. 136, 1471). — $C_9H_7N + 2I$. Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 90° (unkorr.) (CLAUS, ISTEL, B. 15, 824). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und verd. Mineralsäuren.

$C_9H_7N + HCl$. F: 134,5° (ECKSTEIN, B. 39, 2136). Schwer löslich in warmem Äther und warmem Benzol (E.). Nimmt aus der Luft zunächst 0,5 Mol H_2O auf und zerfließt darauf; das Hydrat schmilzt bei 94° (E.; vgl. OECHSNER DE CONINCK, A. ch. [5] 27, 488) und gibt bei 100° oder beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd das Krystallwasser ab (E.); es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, heißem Äther und Benzol (OE. DE C.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: WALKER, Ph. Ch. 4, 335. — $2C_9H_7N + 3HCl$. F: 82° (E.). Raucht stark an der Luft. Ist über entwässertem Calciumchlorid beständig. — $C_9H_7N + 2HCl$. E: 46,7° (unkorr.) (KAUFLER, KUNZ, B. 42, 390). — $C_9H_7N + HCl + Br$. B. Durch 3-stündiges Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chinolin und HBr in verdünnter wäßriger Lösung (TROWBRIDGE, Am. Soc. 21, 70). Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 101—102°. — $C_9H_7N + HCl + 2Br$. Orangegelbe Kryställchen. F: 100—105° (CLAUS, COLLISCHONN, B. 19, 2766). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Chloroform. — $C_9H_7N +$

HCl + ClI. Gelbe Prismen (aus Chloroform). F: 118° (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] 7, 73), 112° (TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **21**, 70, 71; vgl. a. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 30358; *Frdl.* **1**, 177). Schwer löslich in Chloroform (TR.). Gibt beim Behandeln mit Ammoniak die Verbindung $C_9H_7N + NH_2I$ (s. u.) (DITTMAR, *B.* **18**, 1614). — $2C_9H_7N + HBr + 2H_2O$. Krystalle. F: 41° (DUBREUIL, *C. r.* **139**, 870). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_7N + 2HBr$. Vgl. hierüber KAU., KU., *B.* **42**, 392. — $C_9H_7N + HBr + 2Br$. *B.* Aus Chinolin-hydrobromid und Brom beim Erwärmen in Chloroform (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* **18**, 2766). Aus Chinolin und Brom in alkoholisch-ätherischer Lösung (CL., COLL., *B.* **18**, 2765). Aus der Verbindung $C_9H_7N + 4Br$ durch Behandlung mit Alkohol (GRIMAUX, *Bl.* [2] **38**, 126). Durch Sättigen einer wäßr. Lösung von Chinolin-hydrochlorid mit Brom (TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **21**, 68). Rote Krystalle (aus Chloroform). F: 98—99° (TR.), 88° (unkorr.) (CL., COLL.), 86° (GR.). Unlöslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Bromwasserstoffsäure (GR.). Verliert an der Luft Brom (CL., COLL.). — $C_9H_7N + HBr + 4Br$. Dunkelrote Würfel. F: 39° (TR.). Anscheinend unzersetzt löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Gibt beim Aufbewahren an der Luft Brom ab. — $C_9H_7N + HBr + BrI$. *B.* Durch Sättigen der wäßr. Lösung von Chinolin-hydrojodid mit Brom (TR., *Am. Soc.* **21**, 71). Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 109°. — $C_9H_7N + HI$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (TR., *Am. Soc.* **21**, 67). — $C_9H_7N + 2HI$. Vgl. hierüber KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2486. — $C_9H_7N + HI + 3I$. Graugrünes Krystallpulver. F: 67° (unkorr.) (DAFERT, *M.* **4**, 509). Äußerst löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwer in Äther (D.). Das Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform ist identisch mit dem einer Jod-Kaliumjodid-Lösung (TINKLER, *Soc.* **93**, 1613). Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt; beim Erhitzen mit Wasser wird Jod abgespalten (D.). — $C_9H_7N + HI + 4I$. *B.* Aus Chinolin-hydrojodid oder Chinolin-hydrobromid und Jod in alkoh. Lösung (TR., *Am. Soc.* **21**, 69). Schwarze Tafeln (aus 60%igem Alkohol). F: 76°. — $2C_9H_7N + H_2SO_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol + Äther) (HANTZSCH, *B.* **42**, 80). Die wäßr. Lösung ist farblos, die alkoh. gelb. Oxydiert sich in Lösung rasch zum Sulfat. — $C_9H_7N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 163,5—164,5° (KRAKAU, Ж. **17**, 364). Über die Löslichkeit in Alkohol vgl. KR. — $2C_9H_7N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (WILLIAMS, *J.* **1856**, 534). F: 164—167° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 14), 165—167° (KR., Ж. **17**, 365), 167° (LELLMANN, ALT, *A.* **237**, 323). 1 Tl. löst sich bei 10,5° in 282 Tln. Wasser (H., v. D.). Explodiert bei raschem Erhitzen (H., v. D.). Wird durch Licht verändert (H., v. D.). — $C_9H_7N + HCrO_5$. Blaue Krystallplättchen (WIEDE, *B.* **31**, 3142). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nicht lange haltbar. Verpufft beim Erhitzen unter starker Lichterscheinung. — $C_9H_7N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol) (WILL., *J.* **1856**, 533). — Über Chinolinphosphat der annähernden Zusammensetzung $C_9H_7N + H_3PO_4$ vgl. RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280.

Verbindung mit Jodstickstoff $C_9H_7N + NH_2I$. *B.* Beim Verreiben der Verbindung $C_9H_7N + HCl + ClI$ mit Ammoniak (DITTMAR, *B.* **18**, 1614). Aus Chinolin und feuchtem Jodstickstoff (D.). Dunkelgrün, explosiv. Beim Behandeln mit Salzsäure entsteht die Verbindung $C_9H_7N + HCl + ClI$.

Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$2C_9H_7N + CuCl$. Gelbe Krystalle (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 386). — $2C_9H_7N + CuBr$. Gelbe Krystalle (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + CuSCN$. Goldgelbe Krystalle (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 388). Geht bei 100° oder beim Kochen mit absol. Alkohol in die Verbindung $C_9H_7N + CuSCN$ über. — $C_9H_7N + CuSCN$. Citronengelb (LI.). — $4C_9H_7N + CuCl_2$. Dunkelviolette Säulen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (LACHOWICZ, *M.* **10**, 889). — $2C_9H_7N + CuCl_2$. Blaugraues bis fast schwarzes Krystallpulver; schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser (BORSBACH, *B.* **23**, 434; vgl. LA.). — $2C_9H_7N + 2HBr + CuBr_2 + 3H_2O$. Schwarze Blättchen (aus konz. Bromwasserstoffsäure). Sehr leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe (PFEIFFER, PIMMER, *Z. a. Ch.* **48**, 110). — $2C_9H_7N + Cu(NO_3)_2$. Indigoblaue Nädelchen (aus Alkohol). F: 245—250° (PF., PI., *Z. a. Ch.* **48**, 107). Unlöslich in Wasser. — Verbindung mit Kupferacetat $C_9H_7N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Moosgrüne Krystalle. Schmilzt nicht bis 240° (BO.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. — $2C_9H_7N + Cu(SCN)_2$. Dunkelgrünes Pulver (LI., *Ar.* **240**, 387). — $C_9H_7N + AgCl$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Chinolin (VARET, *C. r.* **116**, 61). Wird durch Luft, Licht, Hitze und Wasser zersetzt. — $C_9H_7N + HCl + AgCl$. Ziemlich lichtbeständige Nadeln (RENZ, *B.* **35**, 1956). Wird von Wasser, Alkohol und Amylalkohol, nicht aber von Äther zersetzt. — $C_9H_7N + AgBr$. Nadeln. Wird durch Hitze, Luft und Wasser zersetzt (V.). — $C_9H_7N + AgI$. Weißes, amorphes Pulver (V.). Wird durch Hitze und Wasser zersetzt. — $2C_9H_7N + AgNO_3$. Nadeln (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **13**, 1640 Anm.). Schmilzt auf dem Wasserbad und ist empfindlich gegen Luft (HOO., v. D., *R.* **1**, 16). — $2C_9H_7N + AgCN$. Krystalle (V.). Sehr leicht löslich in warmem Chinolin. Wird durch Hitze und Wasser zersetzt. — $2C_9H_7N + AgSCN$. Prismen (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt

bei 180° und zersetzt sich gegen 260° (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3227). — $C_9H_7N + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 109). — $C_9H_7N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 235—238° und zersetzt sich gegen 260° (F., T.). Schwer löslich in kaltem Wasser (WILLIAMS, *J.* **1856**, 533).

$2C_9H_7N + BeCl_2 + H_2O$. Gelbliche, hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 107). Enthält nach FRICKE, RODE (*Z. a. Ch.* **152** [1926], 347) kein Krystallwasser. — Verbindung mit dem Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure (Bd. I, S. 518) $2C_9H_7N + Ca(C_3H_8O_6P)_2$. Amorph. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 687). — $2C_9H_7N + ZnCl_2$. Säulen (aus Wasser) (SCHIFF, *A.* **131**, 112; *C. r.* **57**, 838). — $2C_9H_7N + 2HCl + ZnCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (SCH., *A.* **131**, 113; *C. r.* **57**, 839). Monoklin prismatisch (HUGO, *C.* **1905** II, 139; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 385; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 746). Über Krystallwassergehalt vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 739. Färbt sich am Licht rötlich (SCH.). — $2C_9H_7N + 2HBr + ZnBr_2$. Monoklin prismatisch (HU.; GR., HÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 747). Über Krystallwassergehalt vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 739. — $2C_9H_7N + ZnI_2$. Weißes Pulver. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (BORSBACH, *B.* **23**, 435). Färbt sich am Licht gelblich. — $2C_9H_7N + 2HI + ZnI_2$. Monoklin prismatisch (HU.; GR., HÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 747). Über Krystallwassergehalt vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 739. — $2C_9H_7N + Zn(SCN)_2$. Nadeln. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HSCN + Zn(SCN)_2$. Monoklin prismatisch (HU.; GR., HÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 748). F: 145° (EDINGER, D. R. P. 86148; *Frdl.* **4**, 1139). — $C_9H_7N + CdCl_2$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (BORSBACH, *B.* **23**, 436). — $C_9H_7N + HCl + CdCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei (WILLIAMS, *J.* **1855**, 551; **1856**, 533). — $2C_9H_7N + CdBr_2$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 295). — $2C_9H_7N + 2HBr + CdBr_2$. Monoklin prismatisch (HU.; GR., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 376; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 747). Über Krystallwassergehalt vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 739. — $C_9H_7N + CdBr_2$. Schuppen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser zersetzt (BORSBACH, *B.* **23**, 436). — $2C_9H_7N + CdI_2$ (SCHIFF, *A.* **131**, 113). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (Bo.). — $2C_9H_7N + 2HI + CdI_2$. Gelber, krystalliner Niederschlag (aus Alkohol) (GR., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 376). — $4C_9H_7N + 4HSCN + Cd(SCN)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (GR., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 375). Wird an der Luft trübe. — $3C_9H_7N + Cd(SCN)_2$. Gelbliche Säulen. Fast unlöslich in heißem Alkohol und Äther (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + Cd(SCN)_2$. Gelbliche Säulen. Fast unlöslich in heißem Alkohol und Äther (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HSCN + Cd(SCN)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (GR., HÜ.). Wird an der Luft trübe. — $7C_9H_7N + HCl + 3HgCl_2$. Nadeln. F: 200° (Zers.) (PESCI, *G.* **25** I, 401; **28** II, 469). — $11C_9H_7N + HCl + 5HgCl_2$. Prismen. F: 143° (P., *G.* **25** I, 401; **28** II, 469; *Z. a. Ch.* **15**, 227). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. — $2C_9H_7N + HgCl_2$. Mikroskopische Krystalle. F: 200° (Zers.) (P., *G.* **25** I, 399; **28** II, 468; *Z. a. Ch.* **15**, 227). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — $2C_9H_7N + 2HCl + HgCl_2 + 2H_2O$. Monoklin prismatische Nadeln (HU.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 747). F: 91°; Zersetzt sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes; schwer löslich in Alkohol und Wasser; leicht löslich in Säuren (BORSBACH, *B.* **23**, 439). — $C_9H_7N + HgCl_2$. Krystallinisch (HOFMANN, *A.* **47**, 83). Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (P.). — $2C_9H_7N + 2HBr + HgBr_2$. Monoklin prismatisch (HU.; GR., HÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 748). Über Krystallwassergehalt vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 739. — $C_9H_7N + HgBr_2$. Weißer Niederschlag. F: 204° (Bo.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_7N + 2HI + HgI_2$. Gelber, krystalliner Niederschlag (GR., HÜ.). — $C_9H_7N + HgI_2$. Hellgelbe Blättchen. F: 168° (Bo.). Löslich in warmem Alkohol. — $2C_9H_7N + Hg(NO_3)_2$. Krystallin (SCH., *A.* **131**, 113; *C. r.* **57**, 838). Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_7N + Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. F: 183—184° (Zers.) (P.). Leicht löslich in siedendem Wasser. — $2C_9H_7N + HgSO_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 140—142° (Zers.) (P.). — $2C_9H_7N + Hg(CN)_2$. Nadeln. Färbt sich am Licht rötlich (SCH., *A.* **131**, 115; *C. r.* **57**, 838). Löslich in Wasser. — Verbindungen mit Quecksilberacetat $2C_9H_7N + Hg(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei gegen 148° (P.). Schwer löslich in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht die Verbindung $C_9H_7N + Hg(C_2H_3O_2)_2$. — $C_9H_7N + Hg(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 156° (P.). Leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol zersetzt. — Verbindung mit Quecksilberoxalat $2C_9H_7N + HgC_2O_4$. Mikroskopische Tafeln. F: 177—178° (Zers.) (P.). Unlöslich in Wasser. Wird durch Alkohol zersetzt. — $4C_9H_7N + 4HSCN + Hg(SCN)_2$. Krystalle (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HSCN + Hg(SCN)_2$. Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GR., HÜ.). — $C_9H_7N + Hg(SCN)_2$. Krystalle (GR., HÜ.).

$4C_9H_7N + 4HCl + InCl_3$. Nädelchen. Löslich in Alkohol und Salzsäure, unlöslich in Äther (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 102). — $3C_9H_7N + TlCl_3$. Krystallpulver (R., *B.* **35**, 1113). —

$2C_9H_7N + TlCl_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 193° (R., *Z. a. Ch.* **36**, 107). — $2C_9H_7N + 2HCl + TlCl_3$. Schwach rötliche Nadeln (aus verd. Salzsäure) (R., *B.* **35**, 1113). — $2C_9H_7N + 2HI + TlI_3$. Rote Tafeln (aus Alkohol) (R., *B.* **35**, 1113). — $C_9H_7N + TlI_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol) (R., *Z. a. Ch.* **36**, 108). — $3C_9H_7N + 3HNO_3 + La(NO_3)_3 + H_2O$. F: 153° (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 127). — Verbindung mit Lanthansulfat. Vgl. hierüber KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 132. — $3C_9H_7N + 3HNO_3 + Ce(NO_3)_3 + H_2O$. Prismen. F: 165° (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 127). — $6C_9H_7N + 4H_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3 + 17H_2O$ (?) (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 132). — $2C_9H_7N + 2HCl + CeCl_4$ (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **18**, 308). Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser unter Chlorentwicklung zersetzt. — $2C_9H_7N + 2HNO_3 + Ce(NO_3)_4$. Orangerote Tafeln (WILLIAMS, *J.* **1888**, 1177).

$2C_9H_7N + 2HF + SiF_4$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $3C_9H_7N + 2SiF_4$ mit Alkohol (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 176). Nadeln (aus Alkohol). Geht beim Sublimieren in die Verbindung $3C_9H_7N + 2SiF_4$ über. — $3C_9H_7N + 2SiF_4$. *B.* Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in eine Lösung von Chinolin in Benzol (C., J., *Am.* **10**, 175). Durch Sublimieren der Verbindung $2C_9H_7N + 2HF + SiF_4$ (C., J.). Nadeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen. Ließ sich in einem Fall aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren, wird sonst durch heißen Alkohol in die Verbindung $2C_9H_7N + 2HF + SiF_4$ übergeführt. — $2C_9H_7N + SiCl_4$. *B.* Aus Chinolin und Siliciumtetrachlorid (HARDEN, *Soc.* **51**, 47). Sehr hygroskopisch. Gibt leicht Siliciumtetrachlorid ab. — $2C_9H_7N + 2HCl + TiCl_4$. Gelbes Krystallpulver (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **26**, 243). — $2C_9H_7N + 2HSCN + TiO(SCN)_2 + 4H_2O$. Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag (R., COHN, *Z. a. Ch.* **28**, 170). Löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich rasch. — $2C_9H_7N + ZrCl_4$. Ziemlich unbeständig an feuchter Luft (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 835). — $2C_9H_7N + 2HCl + ZrCl_4$. Mikrokrystallinisch. Zersetzt sich an der Luft (R., FRANK, *B.* **38**, 813). — $2C_9H_7N + 2HSCN + Zr(SCN)_4$ (?). Gelbliches Krystallpulver. Sehr unbeständig (R., FR., *B.* **40**, 806). — $C_9H_7N + ThCl_4$. Ziemlich unbeständig an feuchter Luft (M.). — $4C_9H_7N + 4HNO_3 + Th(NO_3)_4$. Spieße (aus Alkohol). F: 135° (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 124). — $2C_9H_7N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4H_2O$. Blättchen (K., *Z. a. Ch.* **60**, 129). — $C_9H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 127° (BORSBACH, *B.* **23**, 437). — $2C_9H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt nicht bis 240° (Bo.). — $2C_9H_7N + 2HCl + SnCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Beginnt bei 100° sich zu zersetzen (SCHIFF, *A.* **131**, 116; *C. r.* **57**, 839). — $2C_9H_7N + 2HI + SnI_4$. Schwarze Nadeln (R., ARON, *Z. a. Ch.* **39**, 171). Gibt in trocknem Zustand langsam Jod ab. — $2C_9H_7N + 2HSCN + Sn(SCN)_4$. Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton (WEINLAND, BAMES, *Z. a. Ch.* **62**, 254, 255, 261). — $2C_9H_7N + PbI_2$. Blaßgelbe Nadeln (aus chinolinhaltigem Alkohol) (GOEBBELS, *B.* **28**, 794). — $2C_9H_7N + 2HI + PbI_2$. Gelbe Nadeln (aus Jodwasserstoffsäure) (ELBS, NÜBLING, *Z. El. Ch.* **9**, 779). — $2C_9H_7N + PbCl_4$. Citronengelber Niederschlag (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 836). — $2C_9H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Färbt sich beim Erwärmen orange, zersetzt sich nicht unterhalb 120° (CLASSEN, ZAHORSKY, *Z. a. Ch.* **4**, 105). 100 cm^3 20%ige Salzsäure lösen bei Zimmertemperatur ca. 0,1 g (E., N., *Z. El. Ch.* **9**, 778). — $2C_9H_7N + 2HBr + PbBr_4$. Zinnoberrotes Pulver. Löslich in kaltem Wasser unter teilweiser Zersetzung (CL., Z., *Z. a. Ch.* **4**, 107). — $2C_9H_7N + 2HI + PbI_4$. Braungrüne Nadeln (aus jodhaltiger Jodwasserstoffsäure) (CL., Z.: E., N.). Wird durch Wasser zersetzt (CL., Z.). — Verbindung mit basischem Bleinitrat. Vgl. hierüber Bo., *B.* **23**, 439.

$4C_9H_7N + 4HCl + VOCl_2 + 2,5H_2O$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KOPPEL, GOLDMANN, KAUFMANN, *Z. a. Ch.* **45**, 348). — $2C_9H_7N + 2HCl + VOCl_2 + 4,5H_2O$. Graublaue Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser (Ko., G., KAU.). — $2C_9H_7N + 2HCl + NbOCl_3$. Nadeln. Löslich in warmem Alkohol und in wäßr. Weinsäure-Lösung (WEINLAND, STORZ, *Z. a. Ch.* **54**, 234; *B.* **39**, 3058). — $C_9H_7N + HCl + NbOCl_3$. Fast farblose Nadeln oder grünlichgelbe Prismen. Löslich in warmem absolutem Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (W., ST.). — $C_9H_7N + HBr + NbOBr_3$. Orangerote Prismen oder gelbe Nadeln. Wurde nicht ganz rein erhalten (W., ST.). — $2C_9H_7N + 2HCl + TaOCl_3 + 2C_2H_6O$. Nadeln. Löslich in Alkohol und verd. Salzsäure (W., ST., *Z. a. Ch.* **54**, 240). Verliert bei längerem Stehen Alkohol und Chlorwasserstoff. — $C_9H_7N + SbCl_3$. Krystallinisch (SCHIFF, *A.* **131**, 116). — $C_9H_7N + HCl + SbCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich am Licht bald rot (SCH., *A.* **131**, 116; *C. r.* **57**, 839). — $C_9H_7N + HCl + SbF_5$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 200° (REDENZ, *Ar.* **236**, 272). Wird durch Wasser, Alkohol und Äther zersetzt. — $2C_9H_7N + HCl + SbCl_5$. Goldgelbe Täfelchen. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (WEINLAND, SCHMID, *Z. a. Ch.* **44**, 61). — $2C_9H_7N + 2HCl + SbCl_5 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (W., SCHM., *Z. a. Ch.* **44**, 50, 63). — $C_9H_7N + HCl + SbCl_5$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Blättchen (aus Alkohol) (W., SCHM.). — $3C_9H_7N + 3HCl + BiCl_3$. Prismen (aus verd. Salzsäure) (SCHIFF, *A.* **131**, 115; *C. r.* **57**, 839; *B.* **34**, 805). — $2C_9H_7N + 2HCl + BiCl_3$. Krystallpulver. Schmilzt unzersetzt und sublimiert unter geringer Zersetzung; ziemlich schwer löslich (HAUSER, VANINO, *B.* **33**, 2272). —

$C_9H_7N + BiCl_3$. Krystalle. Etwas löslich in Aceton (VANINO, HAUSER, *B.* **34**, 417). Wird von Wasser nur langsam zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Komponenten. — $C_9H_7N + HCl + BiCl_3$. Krystallinisch (V., H., *B.* **34**, 418). — $C_9H_7N + BiI_3$. Rotes Krystallpulver. Wird von Wasser zersetzt (V., H., *B.* **34**, 418). — $C_9H_7N + HBr + BiI_3$. Gelbrote Nadeln. Wird von kaltem Wasser gar nicht, von Ammoniumcarbonat-Lösung nur langsam zersetzt (V., H., *B.* **35**, 665). — $C_9H_7N + HI + BiI_3$. Rote Kryställchen. Schwer löslich in Jodwasserstoffsäure oder Alkohol mit tiefroter Farbe (V., H., *B.* **35**, 665). Wird von kaltem Wasser nur wenig, von Ammoniumcarbonat-Lösung leicht zersetzt. — $3C_9H_7N + 3HSCN + Bi(SCN)_3$. Rot. F: 76° (EDINGER, D. R. P. 86148; *Frdl.* **4**, 1139). Löslich in Glycerin und Aceton.

$2C_9H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Krystallpulver (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 140). — $2C_9H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rotes Krystallpulver (L.). — $C_9H_7N + HCl + CrOCl_3$. Rotbraune Nadeln (WEINLAND, FRIDRICH, *B.* **38**, 3786; W., FIEDERER, *B.* **40**, 2091, 2092). Sehr zersetzlich (W., FR.). — Chlorochromat $C_9H_7N + HCrO_3Cl$. Gelbrote Krystalle. Zersetzt sich langsam an der Luft (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 197). — $3C_9H_7N + 3HI + Mo_2OI_6$ (?). Schwarze Nadeln (aus konz. Jodwasserstoffsäure). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 153). — $4C_9H_7N + Mo(SCN)_4$ (?). Braunviolette Krystalle (SAND, BURGER, *B.* **38**, 3388). — $2C_9H_7N + 2HBr + Mo(OH)_2Br_3$. Olivgrüne (WEINLAND, KNÖLL, *Z. a. Ch.* **44**, 113) bezw. rotbraune (R., Ko.) Nadeln. — $C_9H_7N + HBr + MoOBr_3 + 2H_2O$. Rote Nadeln (W., KN.). — $2C_9H_7N + 2HSCN + MoO_2(SCN)$. Dunkelbraunrote Nadeln (aus absol. Alkohol) (R., Ko., *Z. a. Ch.* **49**, 150). — $2C_9H_7N + 2HCl + MoO_2Cl_2 + 9H_2O$. Gelbliche Tafeln. Ziemlich beständig an der Luft (W., KN., *Z. a. Ch.* **44**, 99). — $C_9H_7N + HCl + MoO_2Cl_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus konz. Salzsäure) (W., KN., *B.* **37**, 572; *Z. a. Ch.* **44**, 99). — $C_9H_7N + HBr + MoO_2Br_2 + 2H_2O$. Gelbliche Blättchen (W., KN.). — $C_9H_7N + UCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (RENZ, *Z. a. Ch.* **36**, 110). — $2C_9H_7N + 2HCl + UO_2Cl_2$. Gelbe Nadeln und Prismen (WILLIAMS, *J.* **1856**, 533).

$2C_9H_7N + MnCl_2$. Schwach bräunliche Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt (REITZENSTEIN, *Z. a. Ch.* **18**, 295). — $C_9H_7N + HCl + MnCl_2$. Rosenrote Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bis 250° (BORSBACH, *B.* **23**, 433). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $4C_9H_7N + Mn(SCN)_2$. Gelbliche Platten. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 383). — $4C_9H_7N + 4HSCN + Mn(SCN)_2$. Fleischrote, monoklin prismatische Krystalle (GR., HÜ.; HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 748). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GR., HÜ.).

$3C_9H_7N + H_4Fe(CN)_6$. Dunkelrote Krystallmasse. Verliert bei längerem Trocknen Chinolin (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 422). — $2C_9H_7N + H_4Fe(CN)_6$. Rote Krystallmasse. Wird durch Wasser anscheinend zersetzt (WA., T.). — $4C_9H_7N + Fe(SCN)_2$. Farblose Nadeln, die an der Luft schnell rot werden (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 381). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $4C_9H_7N + 4HSCN + Fe(SCN)_2$. Weinrote Krystalle. Monoklin prismatisch (GR., HÜ.; HUGO, *C.* **1905** II, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 749). Wird an der Luft schwarzbraun (GR., HÜ.). — $C_9H_7N + HCl + FeCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 150° (BORSBACH, *B.* **23**, 433). Äußerst leicht löslich in Wasser (Bo.; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **74**, 183) und Alkohol (Bo.). — $C_9H_7N + HBr + FeBr_3$. Rotbraune Krystalle (CHR., *J. pr.* [2] **74**, 187). — $3C_9H_7N + H_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbliche Täfelchen. Zersetzt sich bei ca. 155° (WA., T.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $4C_9H_7N + CoCl_2$. Rot. Wird bei 125° blau und schmilzt bei 155—158° (REITZENSTEIN, *A.* **282**, 278). Geht bei längerem Erhitzen in die Verbindung $2C_9H_7N + CoCl_2$ (R., *A.* **282**, 278) bezw. in die Verbindung $C_9H_7N + CoCl_2$ (R., *Z. a. Ch.* **11**, 256) über. — $5C_9H_7N + 2CoCl_2 + H_2O$. Blau. F: 178° (R., *A.* **282**, 278). Löslich in Wasser mit roter Farbe. — $2C_9H_7N + CoCl_2$. Kornblumenblaue Krystalle (aus Alkohol). F: 192—200° (R., *A.* **282**, 276). Schwer löslich in Alkohol und Äther (Bo., *B.* **23**, 434). — $2C_9H_7N + 2HCl + CoCl_2 + 2H_2O$. Tiefblaue (HU., *C. f. Mineral. u. Geol.* **1905**, 299), monoklin prismatische Krystalle (GR., HÜ., *Z. a. Ch.* **46**, 380; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 746). Enthält nach HU. kein Krystallwasser. Löslich in Wasser mit hellroter, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe (GR., HÜ.). — $C_9H_7N + CoCl_2$. Hellblau (R., *Z. a. Ch.* **11**, 256; **18**, 295). — $2C_9H_7N + CoBr_2$. Dunkelblaue Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HBr + CoBr_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue, monoklin prismatische Krystalle (GR., HÜ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 746). Dasselbe Präparat wird von HU. (*C. Min. u. Geol.* **1905**, 301) als grasgrün beschrieben. — $2C_9H_7N + Co(SCN)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GR., HÜ.). — $2C_9H_7N + 2HSCN + Co(SCN)_2$. Dunkelblaue, monoklin prismatische Krystalle (GR., HÜ.; HU., *C. Min. u. Geol.* **1905**, 295; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 748). Löslich in Wasser mit hellroter, in Alkohol mit blauer Farbe (GR., HÜ.). — $3C_9H_7N + H_3Co(CN)_6 + 0{,}5H_2O$. Würfelartige Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 190° (WA., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. —

$4C_9H_7N + Ni(SCN)_2$. Grüner, krystalliner Niederschlag (GR., HÜ.). Löslich in warmem Wasser und Alkohol. — $4C_9H_7N + 4HSCN + Ni(SCN)_2$. Grüne, monoklin prismatische Säulen (GR., HÜ.; HU.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 749). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol (GR., HÜ.).

$2C_9H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Rotbraune Nadeln (RENZ, *Z. a. Ch.* 36, 105). — $2C_9H_7N + PdCl_2$. Gelber Niederschlag (HARDIN, *Am. Soc.* 21, 945; GUTBIER, KRELL, *B.* 39, 621; GU., WOERNLE, *B.* 39, 4138). Sehr schwer löslich (GU., KR.). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Nadeln (WILLIAMS, *J.* 1856, 533; GU., WOE.). — $2C_9H_7N + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (H.; GU., KR.; GU., WOE.). Sehr schwer löslich (GU., KR.). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Hellrotbraune Nadeln (GU., WOE.). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_4$. Mennigrote Prismen (MÖHLAU, *B.* 39, 862; GU., WOE.). — $2C_9H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze, metallisch schimmernde Prismen oder braunrote Nadeln (aus verd. Salzsäure) (GU., RIESS, *B.* 42, 4774). Löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (GU., *Ph. Ch.* 69, 313). — $C_9H_7N + IrCl_4$. Rotbraunes Krystallpulver (RE.). — $2C_9H_7N + 2HBr + IrBr_4$. Blauschwarze Nädelchen (GU., RIESS). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure mit blauer Farbe. Ist empfindlich gegen Belichtung. — $2C_9H_7N + PtCl_2$. Blassgelbes Pulver (WI., *J.* 1858, 357). Löslich in Chinolin, fast unlöslich in Wasser. — $2C_9H_7N + 2HCl + PtCl_2$ (WI., *J.* 1858, 357). — $C_9H_7N + HCl + PtCl_2 + CO$. Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 166°; zersetzt sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes (MYLIUS, FOERSTER, *B.* 24, 2430). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser. — $2C_9H_7N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (SKRAUP, *M.* 2, 145). Enthält nach BAEYER (*B.* 12, 1322) nach dem Trocknen im Vakuum nur 1 Mol H_2O. F: 225° (SKR.), 226° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 1, 12), 227,5° (ECKSTEIN, *B.* 39, 2137). Über die Löslichkeit in kaltem Wasser vgl. WI., *J.* 1856, 533; SKR.; H., v. D. — Verbindung mit Platinchlorid und Chloral s. unten. — $2C_9H_7N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GUARESCHI, *B.* 25 Ref., 8). — $2C_9H_7N + HgCl_2 + PtCl_4$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. F: 140—141° (Zers.) (PESCI, *G.* 25 I, 401; 28 II, 469; *Z. a. Ch.* 15, 227). Unlöslich in Alkohol und Wasser.

Salze und additionelle Verbindungen aus Chinolin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Jodoform $3C_9H_7N + CHI_3$. Nadeln (aus Äther) (RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 202). F: 65° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Wird durch Alkohol in seine Komponenten zerlegt. Setzt sich nicht um beim Schütteln mit Silberchlorid. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7N + 2C_6H_3O_6N_3$. Sehr zersetzliche Nadeln (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* 39, 78). — Chinolinpikrat $C_9H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 203° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 18; DECKER, *B.* 36, 2571). Löslichkeit in kaltem und siedendem Wasser, Alkohol und Benzol: D. — Verbindung mit Triphenylcarbinol $C_9H_7N + C_{19}H_{16}O$. Krystalle (aus Benzol + Chinolin). F: 52° (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 35, 4007). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol unter Zersetzung. — Verbindung mit Resorcin $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. *B.* Man schmilzt 2 Mol Chinolin mit 1 Mol Resorcin zusammen, oder man löst beide Komponenten in verd. Salzsäure und fällt mit Soda (HOCK, *B.* 16, 886). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 102° (unkorr.). Löslich in 400 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure in die Komponenten. — Verbindung mit Hydrochinon $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 98—99° (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1208; vgl. HOCK, *B.* 16, 886). Wird von Chloroform und Benzol in die Komponenten zerlegt (B., V.). — Verbindung mit dem Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure s. S. 346. — Verbindung mit Pyrogallol $3C_9H_7N + C_6H_6O_3$. Prismen. F: 56—57° (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1208). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wird von Benzol in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Pyrogallolcarbonat s. S. 351. — Verbindung mit 4-Nitro-pyrogallol $2C_9H_7N + C_6H_5O_5N$. Gelbe, fluorescierende Nadeln. F: 74° (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* 37, 116). Zerfällt bei Berührung mit den meisten Lösungsmitteln in die Komponenten. — Verbindungen mit Chloralhydrat $C_9H_7N + C_2H_3O_2Cl_3$. *B.* Durch Einw. von Chloral auf Chinolin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 368; vgl. RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 882). Stäbchen oder Täfelchen (aus Benzol oder Ligroin). F: 66° (RH., *B.* 16, 882), 63—65° (BA., BE., *A.* 273, 368). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und kaltem Wasser (BA., BE.). Zersetzt sich beim Aufbewahren (RH.), beim Behandeln mit heißem Wasser (RH.; BA., BE.), heißem Alkohol (RH.) oder kalten Säuren und Alkalien (RH.; BA., BE.). — $2C_9H_7N + 2C_2H_3O_2Cl_3 + 3PtCl_4$. Hellgelbes Pulver (RH.). Beim Behandeln mit heißem Wasser wird das Chloroplatinat des Chinolins erhalten. — Verbindungen mit Chinon $C_9H_7N + C_6H_4O_2 + HCl$. *B.* Beim

Kochen des entsprechenden Hydrojodids (s. u.) mit konz. Salzsäure (ORTOLEVA, G. 33 I, 168). Gelbe Nadeln. F: 144—146°. Löslich in wäßr. Alkalien mit roter, in alkoh. Kalilauge mit blaugrüner Farbe. — $C_9H_7N + C_6H_4O_2 + HI + H_2O$. B. Beim Eintragen von Jod in eine gelinde erwärmte Lösung von Chinolin und Hydrochinon in Alkohol (O., G. 33 I, 167). Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Mischung von Chinolin und Chinon (O., G. 33 I, 168). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223—225° (O., G. 33 I, 167). Leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther. Löslich in wäßr. Alkalien mit roter, in alkoh. Kalilauge mit grüner Farbe, die bald in Rotbraun übergeht.

Verbindungen mit Metallcyaniden s. S. 345ff. — Verbindungen mit Kupferacetat und Quecksilberacetat s. S. 345, 346. — Verbindung mit Acetylchlorid $C_9H_7N + C_2H_3OCl$. Kryställchen. Unbeständig und zerfließlich (ECKSTEIN, B. 39, 2138). — Salz der Dichloressigsäure $C_9H_7N + C_2H_2O_2Cl_2$. Krystalle. F: 63—64°; leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (REITZENSTEIN, A. 326, 321). — Salz der Trichloressigsäure $C_9H_7N + C_2HO_2Cl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 100° (R., A. 326, 316). Leicht löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Beim Erhitzen auf 100° entstehen Chloroform und Chinolinhydrochlorid. — Verbindung mit Benzoylchlorid $C_9H_7N + C_7H_5OCl$. Kp_{12}: 105° (E., B. 39, 2138). Ungemein hygroskopisch. Färbt sich an der Luft dunkelrot. Wird durch Wasser zersetzt. — Salz des inakt. Zimtsäuredichlorids $C_9H_7N + C_9H_8O_2Cl_2$ (FINKENBEINER, B. 27, 890). — Salz des inakt. Zimtsäuredibromids $C_9H_7N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle. F: 118° (HIRSCH, B. 27, 886). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Salz der Diphenylessigsäure $C_9H_7N + C_{14}H_{12}O_2$. Prismen (aus Ligroin). F: 88°; destilliert ohne Zersetzung (STAUDINGER, A. 356, 113). — Salz der Diphenylenessigsäure $C_9H_7N + C_{14}H_{10}O_2$. F: 109—110°; löslich in Äther (ST., B. 39, 3066). — Saures Chinolinoxalat $C_9H_7N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol) (WILLIAMS, J. 1856, 533). F: ca. 105° (ANSELMINO, C. 1904 I, 505). — Verbindung mit Quecksilberoxalat s. S. 346. — Salz der $\alpha.\alpha'$-Dibrom-bernsteinsäure $2C_9H_7N + C_4H_4O_4Br_2 + 2H_2O$. F: 108°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen (DUBREUIL, C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 917). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Salz der Fumarsäure $C_9H_7N + C_4H_4O_4$. B. Aus dl-Brombernsteinsäure und Chinolin in siedendem Alkohol (SIMON, DUBREUIL, C. r. 132, 421; D., C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 910; vgl. PFEIFFER, LANGENBERG, B. 43, 2928). Nadeln. F: 153° (Zers.); löslich in heißem Alkohol (D.). — Salz der Acetylendicarbonsäure $C_9H_7N + C_4H_2O_4$. B. Aus hochschmelzender Dibrombernsteinsäure und Chinolin in Wasser (D., C. r. 137, 1065; Bl. [3] 31, 917; vgl. PFEIFFER, LANGENBERG, B. 43, 2928). Zersetzt sich bei 210°; schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (D.). — Salz der Phthalsäure $C_9H_7N + C_8H_6O_4$. Krystalle. F: 98—99° (GRAEBE, B. 29, 2805). Löslich in Alkohol. — Rhodanid $C_9H_7N + HSCN$. Monoklin-prismatische Tafeln (HUGO, C. 1905 II, 139; GROSSMANN, HÜNSELER, Z. a. Ch. 46, 387; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 745). F: 140°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (EDINGER, D. R. P. 86251; Frdl. 4, 1138). — Verbindungen mit Metallrhodaniden s. S. 345ff. — Salz der Salicylsäure $C_9H_7N + C_7H_6O_3$. Rötlichgraues Pulver (FRIESE, B. 14, 2806). — Salz der Äpfelsäure $C_9H_7N + C_4H_6O_5$. B. Aus dl-Brombernsteinsäure und Chinolin in Wasser (D., C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 911). Nadeln. Zersetzt sich bei 152° bis 153°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — Salz der d-Weinsäure $3C_9H_7N + 4C_4H_6O_6$ (?). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 125° (Zers.) (FRIESE, B. 14, 2805). Ist tribolumineszent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 59). Verhalten bei der trocknen Destillation: FR. — Verbindung mit α-Oximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7N + C_8H_6ON_2$. Krystalle (aus Äther). F: 66° (ZIMMERMANN, J. pr. [2] 66, 362). — Verbindung mit 2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7N + C_8H_5ON_2Cl$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 76° (Z., J. pr. [2] 66, 378). — Verbindung mit 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7N + C_8H_5ON_2Cl$. Nadeln. F: 111° (Z., J. pr. [2] 66, 374). — Verbindung mit 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7N + C_8H_5O_3N_3$. Nadeln. F: 172,5° (Z., J. pr. [2] 66, 371). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 100°.

Salz der Oxanilsäure. Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123° (TINGLE, BATES, Am. Soc. 31, 1237). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform und Äther. — Salz der d-Tartranilsäure. Krystalle. F: 129—130° (T., B., Am. Soc. 31, 1240). Unlöslich in Äther, löslich in Wasser. — Verbindung von Chinolin mit der Verbindung $C_{17}H_{21}O_2N_5$ (s. Bd. XII, S. 684) $C_9H_7N + 2C_{17}H_{21}O_2N_5$. Goldgelbe Blättchen (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 6, 543).

Verbindung mit Methylmagnesiumjodid und Äther $2C_9H_7N + CH_3 \cdot MgI + C_4H_{10}O$. Schmutzig weißer, leicht zersetzlicher Niederschlag. Schwer löslich in Äther, sonst unlöslich (ODDO, R. A. L. [5] 13 II, 105; G. 34 II, 427). — Verbindung mit Äthylmagnesiumbromid $C_9H_7N + C_2H_5 \cdot MgBr$. Rötlichgelbes Pulver (F. SACHS, L. SACHS, B. 37, 3091). Beim Übergießen mit absol. Alkohol entsteht Äthan. — Verbindungen mit

Phenylmagnesiumbromid $3C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$. Gelbliches, unbeständiges Pulver (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 417; *G.* **37** I, 519). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser unter Bildung von Chinolin, Benzol, Magnesiumoxyd und Magnesiumbromid zersetzt. — $2C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$. Grauer Niederschlag (O., *R. A. L.* [5] **13** II, 106; **16** I, 416; *G.* **34** II, 428; **37** I, 518). — $C_9H_7N + C_6H_5 \cdot MgBr$. Graues Pulver (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 415; *G.* **37** I, 516; F. SACHS, L. SACHS, *B.* **37**, 3091). Wird an der Luft gelb (S., S.). Bei der Einw. von Wasser oder Säuren entsteht Chinolin (S., S.). — Verbindung mit 2.6-Bis-[2-äthoxyphenyl]-tetrahydropyron-oxim (Bd. XVIII, S. 123) $2(?)C_9H_7N + C_{21}H_{25}O_4N$. Krystalle. F: ca. 140° (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **33**, 745; Priv.-Mitt.). — Verbindung mit Pyrogallolcarbonat $C_9H_7N + HO \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$. Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 103° (EINHORN, COBLINER, PFEIFFER, *B.* **37**, 110).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Chinolin.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ (?), „Dichinolin". *B.* Beim Behandeln von Chinolin mit Natrium[1]) oder Natriumamalgam (WILLIAMS, *Chem. N.* **37**, 85; **43**, 146). Beim Erhitzen von Chinolin-hydrochlorid für sich[1]) oder mit Chinolin[1]) (CLAUS, *B.* **14**, 1939). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114° (unkorr.) (C.). — $C_{18}H_{14}N_2 + HCl$. Rote Krystalle (W.; vgl. dagegen C.). — $2C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerot. F: 220° (C.).

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$, „dimeres Dihydrochinolin". Ist nach VINCENZI (*G.* **24** II, 98) ein Gemisch zweier Verbindungen vom Schmelzpunkt 172—174° und 184—187°. — Zur Molekulargröße vgl. LELLMANN, *B.* **22**, 1339; V. — *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Chinolin in schwefelsaurer Lösung (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 581). Beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Eisessig (KOENIGS, *B.* **12**, 101, 252), mit Zinkstaub und Ammoniak (K., *B.* **14**, 99) oder mit Zink und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKI, *B.* **12**, 1481). Beim Kochen von Chinolin mit Natriumamalgam und Alkohol (K., *B.* **14**, 100). — Blaßgelbes Pulver (aus Benzol-Ligroin). F: 161—162° (K., *B.* **14**, 100). — Liefert in angesäuerter Lösung mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung (K., *B.* **14**, 100).

Verbindung $C_{27}H_{27}N_3$, „trimeres Dihydrochinolin". *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Chinolin in schwefelsaurer Lösung (AHRENS, *Z. El. Ch.* **2**, 581). — Sintert bei 58° und schmilzt unterhalb 80°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolin reduziert. Bei der Behandlung mit Natriumnitrit fällt aus der salzsauren Lösung die Nitrosoverbindung $C_{27}H_{24}O_3N_6$ als grüngelber Niederschlag aus.

Verbindung $C_{12}H_{10}NCl$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin mit α-Dichlorhydrin und etwas Wasser, zweckmäßig in Gegenwart von Bleioxyd (PICTET, *C. r.* **95**, 300). — Zerfließlich. — $C_{12}H_{10}NCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). — $2C_{12}H_{10}NCl + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{30}H_{22}O_5N_2$. *B.* Aus Chinolin und 0,9 Mol Salicylsäuremethylester bei 180° (SPADY, *B.* **41**, 2905). — Orangefarbene, wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 281—282° zusammen und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Benzin, löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Alkalien. Die Lösungen fluorescieren grün. — Beim Erwärmen der alkal. Lösung erhält man einen fast farblosen Niederschlag, der an der Luft schnell gelb wird, und Salicylsäure. Wird beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entfärbt.

Verbindungen vom Typus der N-Alkyl-chinoliniumhydroxyde.

Chinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON = C_9H_7N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen von 2 Tln. Chinolin mit 1 Tl. Methanol und 2 Tln. konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 593). Das Bromid entsteht beim Einleiten von Methylbromid in Chinolin (TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **21**, 67). Das Jodid erhält man aus Chinolin durch Einw. von Methyljodid (WILLIAMS, *J.* **1856**, 534; LA COSTE, *B.* **15**, 192; MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1884) in Benzol in der Wärme (DECKER, *B.* **33**, 2276) oder bei gewöhnlicher Temperatur (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1107; KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3779). Das Methylsulfat entsteht durch Erhitzen von Chinolin mit Dimethylsulfat auf ca. 120—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 175034; *C.* **1906** II, 1095; *Frdl.* **8**, 535). — Die freie Base entsteht beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Wasser (LA C.; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3117). — Stark alkalische Flüssigkeit. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an (LA C.). Sehr zersetzlich (LA C.; HA., KALB). — Das Jodid liefert bei der

---

[1]) Bei diesen Reaktionen entsteht nach WEIDEL (*M.* **2**, 491; **3**, 123) in Gegenwart von Sauerstoff Dichinolyl-(2.3'); in Abwesenheit von Sauerstoff findet keine Einwirkung statt.

elektrolytischen Reduktion Dimethyldihydrodichinolyl $C_{20}H_{20}N_2$ (Syst. No. 3489) (EMMERT, *B.* **42**, 1999). Beim Stehenlassen des Nitrats mit Salpeterschwefelsäure erhält man 5-Nitro-chinolin-methylnitrat und 8-Nitro-chinolin-methylnitrat (DE., *B.* **38**, 1276). Beim Erhitzen des Jodids mit Natronlauge erhält man N-Methyl-tetrahydrochinolin (S. 264), 1-Methyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3184) und 1-Methyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin, das als Chinolin-chlormethylat isoliert wurde, je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen (DE., *B.* **36**, 1208, 1212, 2569; vgl. SKRAUP, *M.* **1**, 317; KÖRNER, *G.* **11**, 548, 551; LA C.; BERNTHSEN, HESS, *B.* **18**, 37; DE., *B.* **25**, 443; **35**, 2588, 2589; *J. pr.* [2] **47**, 34; HA., KALB). Beim Erwärmen des Chlorids mit alkoh. Alkalien entstehen gelbe und rote Farbstoffe (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; vgl. KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44** [1911], 691). Bei Einw. von Kaliumcyanid in Wasser liefert das Jodid 1-Methyl-4-cyan-1.4-dihydro-chinolin (Syst. No. 3254) (KAU., ALBERTINI, *B.* **42**, 3780). Mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther erhält man 1-Methyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin (S. 323) (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1107). Reagiert analog mit anderen Alkyl- und Arylmagnesiumsalzen (F., *B.* **37**, 4668, 4672). Beim Erwärmen des Jodids mit Lepidinjodmethylat und Kalilauge bildet sich Bis-[1-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 318; KÖNIG, *J. pr.* [2] **73**, 102; vgl. KAU., VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1406; MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 584). Das Jodid gibt mit 2.6-Dimethyl-chinolinjodmethylat in heißer alkoholischer Kalilauge [1-Methyl-chinolin-(4)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(2)]-methincyaninjodid (Pinaverdol, Sensitol Green) (Syst. No. 3491; s. nebenstehende Formel) (Höchster Farbw., D. R. P. 167159; *C.* **1906** I, 799; *Frdl.* **8**, 532; MILLS, POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 188; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923). — Chlorid $C_{10}H_{10}N\cdot Cl + H_2O$. *B.* s. S. 351. Entsteht auch aus dem Jodid durch Schütteln mit Silberchlorid in Wasser (TROWBRIDGE, *Am. Soc.* **21**, 67) oder durch Einw. von 1 Mol Chlorjod in wäßr. Lösung (OSTERMAYER, *B.* **18**, 598). Krystalle (aus Alkohol). F: 126°; gibt das Krystallwasser bei 140° ab und färbt sich dabei rosa (O.). — $C_{10}H_{10}N\cdot Cl + ClI$. Gelbe Blätter. F: 112° (O.). — Bromid $C_{10}H_{10}N\cdot Br$. *B.* s. S. 351. Nadeln. F: 70°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Aceton, sehr schwer in Petroläther und Benzol (TRO.). — $C_{10}H_{10}N\cdot Br + 2Br$. *B.* Aus N-Methyl-chinoliniumchlorid und Brom in Alkohol (O.). Aus N-Methyl-chinoliniumbromid und Brom in Wasser (TRO.). Orangerote Blättchen (O.), gelbe Nadeln (aus Alkohol) (TRO.). F: 123° (O.), 108° (TRO.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Wasser und Äther (TRO.). — $C_{10}H_{10}N\cdot Br + IBr$. *B.* Aus N-Methyl-chinoliniumjodid und Brom in Wasser (TRO.). Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 108°. — Jodid $C_{10}H_{10}N\cdot I$. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Alkohol, Wasser und Diphenylamin: TINKLER, *Soc.* **95**, 922. Orangerote Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 133° (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1884; HANTZSCH, *B.* **42**, 80). Geht an der Luft oder beim Krystallisieren aus verd. Alkohol oder Wasser in ein gelbes, triklines (JERSCHOFF, *C.* **1905** I, 504; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 749) Monohydrat vom Schmelzpunkt 72° über (MA., ME.; HA.). Das Hydrat gibt im Vakuum (MA., ME.) oder beim Schmelzen (HA.) das Krystallwasser wieder ab. — $C_{10}H_{10}N\cdot I + 2I$. *B.* Aus dem Jodid und Jod in Methylformiat (SCHALL, *Z. El. Ch.* **14**, 398). Kupferglänzende Blättchen (aus Aceton-Alkohol). F: 108,6—109,6°. — $C_{10}H_{10}N\cdot I + 4I$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 70° (TRO.), 72—73° (SCH.). — Nitrat $C_{10}H_{10}N\cdot NO_3$. *B.* Aus dem Jodid und Salpetersäure (D: 1,4) (DECKER, *B.* **38**, 1276). Hygroskopische Krystallmasse von bitterem Geschmack. F: ca. 84°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 205° (O.). — $2C_{10}H_{10}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 230° (Zers.) (O.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 164—165° (LA C.), 169,5° (Zers.) (DE., *B.* **36**, 1213, 2571). 100 g Wasser lösen in der Kälte 0,15 g, bei Siedetemperatur 2,24 g; 100 g Alkohol lösen in der Kälte 0,19 g, beim Kochen 2,04 g; 100 g Benzol lösen in der Kälte 0,014 g, beim Kochen 0,026 g Substanz (DE., *B.* **36**, 2571). — N-Methyl-chinolinium-[(d-campher)-β-sulfonat]. *B.* Aus N-Methyl-chinoliniumjodid und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1822). Krystalle (aus Essigester). F: 118°.

Chinolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = C_9H_7N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen aus Chinolin bei Behandlung mit Äthylbromid (CLAUS, TOSSE, *B.* **16**, 1277), mit Äthyljodid (WILLIAMS, *J.* **1856**, 534) sowie beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäureäthylester auf ca. 120—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 175034; *C.* **1906** II, 1095; *Frdl.* **8**, 536). — Das Jodid liefert beim Erhitzen auf 280—290° 2-Äthyl-chinolin (S. 405), 4-Äthyl-chinolin, x.x-Diäthyl-chinolin (S. 417) und andere Produkte (REHER, *B.* **19**, 2995; **20**, 2734). Bei der Reduktion des Bromids mit Zink oder Zinn und Salzsäure erhält man N-Äthyl-tetrahydrochinolin und eine ölige, nicht flüchtige Base (C., STEGELITZ, *B.* **17**, 1328). Einw. von Salpeterschwefelsäure auf das Nitrat: DECKER, *B.* **33**, 2276. Bei

der Zersetzung des Jodids durch Natronlauge erhält man N-Äthyl-tetrahydrochinolin und 1-Äthyl-chinolon-(2) (De., *B.* **36**, 2571). Chinolinjodäthylat liefert bei der Einw. von wäßr. Kalilauge keinen Farbstoff (Spalteholz, *B.* **16**, 1851), wird aber durch Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge in einen gelben und einen roten Farbstoff übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; Kaufmann, Strübin, *B.* **44** [1911], 694; vgl. Miethe, Book, *B.* **37**, 2010). Beim Erwärmen des Jodids mit Chinaldinjodäthylat und Kalilauge erhält man [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Äthylrot) (Formel I; Syst. No. 3491) (Sp., *B.* **16**, 1851; Hoogewerff, van Dorp, *R.* **3**, 345; Oechsner de Coninck, *R.* **4**, 60; Miethe, Book, *B.* **37**, 2010; Miethe, Traube, D. R. P. 142926; König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923). Beim Erwärmen des Jodids mit Lepidinjodäthylat und Kalilauge bildet sich Bis-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Formel II; Syst. No. 3491) (Ho.,

I. $C_2H_5 \cdot N$ … $=CH-$ … N (I, C_2H_5) II. $C_2H_5 \cdot N$ … $=CH-$ … $N<^{C_2H_5}_{I}$

van Do., *R.* **2**, 321; M., B., *B.* **37**, 2821; König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kau., Vo., *B.* **45** [1912], 1406). Beim Erhitzen des Jodids mit (nicht näher beschriebenem) 5.6-Benzo-chinaldin-jodäthylat und alkoh. Kalilauge erhält man [1-Äthyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(2)]-methincyaninjodid (Syst. No. 3494) (Agfa, D. R. P. 158349; *C.* **1905** I, 707; *Frdl.* **8**, 540; vgl. Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 579; M., Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 185). — Chlorid $C_{11}H_{12}N \cdot Cl$. *B.* Aus dem Bromid und Silberchlorid (Claus, Tosse, *B.* **16**, 1278). Tafeln mit $1H_2O$. F: 92,5°. Verwittert über Schwefelsäure. Nimmt nach dem Trocknen an der Luft wieder Wasser auf. — Bromid $C_{11}H_{12}N \cdot Br$. Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). F: 80° (C., T., *B.* **16**, 1277). Gibt bei 100° das Krystallwasser ab. Ist wasserfrei sehr leicht löslich in Chloroform und unlöslich in Äther. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Arzruni, Traube, *R.* **4**, 63; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 750). F: 156—157° (Miethe, Book, *B.* **37**, 2009), 158—160° (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **2**, 321 Anm.). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (M., B., *B.* **37**, 2009). — $C_{11}H_{12}N \cdot I + 2I$. *B.* Aus dem Jodid und Jod in Methylformiat (Schall, *Z. El. Ch.* **14**, 398). Kupferglänzende Blättchen. F: 43—45°. — Nitrat $C_{11}H_{12}N \cdot NO_3$. *B.* Aus dem Bromid und Silbernitrat (C., T., *B.* **16**, 1278). Krystalle (aus Wasser). F: 89° (unkorr.); zerfließt an der Luft (C., T.). — $C_{11}H_{12}N \cdot Br + Hg(CN)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (C., *A.* **269**, 271 Anm.). — $C_{11}H_{12}N \cdot I + Hg(CN)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (Zers.) (C., *A.* **269**, 271 Anm.). — $2C_{11}H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (Williams, *J.* **1856**, 534; C., T., *B.* **16**, 1278). F: 226°; sehr schwer löslich in Wasser (C., T.).

N-[β-Brom-äthyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}ONBr = C_9H_7N(CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen von Chinolin mit etwas mehr als 1 Mol Äthylenbromid im Rohr auf 75—80° (Berend, *B.* **14**, 1349). — Bromid $C_{11}H_{11}BrN \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_{11}H_{11}BrN \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure).

Chinolin-hydroxypropylat, N-Propyl-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON = C_9H_7N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen beim Erhitzen von Chinolin mit Propylbromid in ca. 10%igem Alkohol im Rohr auf 90—100° sowie bei Einw. von Propyljodid auf Chinolin (Claus, Collischonn, *B.* **19**, 2502). — Das Perbromid zerfällt beim Erhitzen auf 170—190° in 3-Brom-chinolin und andere Produkte (Cl., Co., *B.* **19**, 2763; vgl. Decker, *J. pr.* [2] **45**, 50; Cl., Howitz, *J. pr.* [2] **50**, 239). — Chlorid $C_{12}H_{14}N \cdot Cl$. *B.* Aus N-Propyl-chinoliniumbromid und Silberchlorid (Cl., Co., *B.* **19**, 2504). Säulen oder Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt gegen 95°; wird beim Erhitzen auf 130—135° wasserfrei und schmilzt dann bei 135° (unkorr). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch und krystallisiert aus Chloroform in Prismen mit 1 $CHCl_3$, die bei 79° schmelzen und das Krystall-Chloroform bei 110—115° wieder abgeben. — $C_{12}H_{14}N \cdot Cl + 2Br$. Orangerote, krystallinische Masse. F: 84—85° (unkorr.) (Cl., Co., *B.* **19**, 2507). — $C_{12}H_{14}N \cdot Cl + 2I$. Braune Krystalle. F: 61—62° (Cl., Co., *B.* **19**, 2507). — Bromid $C_{12}H_{14}N \cdot Br$. Hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 148° (unkorr.) (Cl., Co., *B.* **19**, 2503). Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Tafeln mit $2H_2O$, die bei 66° (unkorr.) schmelzen, bei 100° 1 H_2O abgeben und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Aus Chloroform erhält man Prismen mit 1 $CHCl_3$, die an der Luft verwittern und bei 128—129° nach vorheriger Abgabe von Chloroform schmelzen. Das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Chloroform und unlöslich in Äther, das wasserhaltige Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{14}N \cdot Br + 2Cl$ oder $C_{12}H_{14}N \cdot Cl + BrCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Propyl-chinoliniumbromid in Chloroform (Cl., Co., *B.* **19**, 2505). Schwefelgelbe Blättchen. F: ca. 60°.

Gibt beim Erwärmen mit Alkohol N-Propyl-chinoliniumchlorid und N-Propyl-chinolinium-perbromid. — Perbromid $C_{12}H_{14}N \cdot Br + 2Br$. *B.* Aus N-Propyl-chinoliniumbromid und Brom in Chloroform, Wasser oder Alkohol (CL., Co., *B.* **19**, 2505). Granatrote Krystalle (aus Chloroform), orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 93° (unkorr.). — $C_{12}H_{14}N \cdot Br + 2I$. *B.* Aus N-Propyl-chinoliniumbromid und 1 Mol Jod in Alkohol-Äther (CL., Co., *B.* **19**, 2505). Braune Nadeln. F: 60° (unkorr.). — $C_{12}H_{14}N \cdot Br + 4I$. *B.* Aus N-Propyl-chinoliniumbromid und 2 Mol Jod in Chloroform (CL., Co., *B.* **19**, 2505). Fast schwarze Nadeln mit grünem Reflex. F: 49° (unkorr.). — Jodid $C_{12}H_{14}N \cdot I$. Gelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 145° (unkorr.) (CL., Co., *B.* **19**, 2503). Zersetzt sich am Licht und an der Luft. Krystallisiert aus Chloroform in gelben Prismen mit $1\,CHCl_3$, das bei langsamem Erhitzen abgegeben wird. — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Propyl-chinoliniumjodid in Chloroform bis zur Bildung eines Niederschlages (CL., Co., *B.* **19**, 2506). Schwefelgelbe Nadeln. F: 87° (unkorr.). — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 4Cl$ oder $C_{12}H_{14}N \cdot Cl + ICl_3$. *B.* Aus N-Propyl-chinoliniumchlorid oder N-Propyl-chinoliniumbromid und Jodtrichlorid in Salzsäure (CL., Co., *B.* **19**, 2507). Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Propyl-chinoliniumjodid in Chloroform (CL., Co.). Schwefelgelbe Nadeln. F: 144—145°. Verliert an der Luft leicht Halogen. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser N-Propyl-chinoliniumchlorid. — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 2Br$. Orangerote Tafeln. F: 77° (unkorr.) (CL., Co., *B.* **19**, 2506). — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 4Br$. *B.* Beim Behandeln von N-Propyl-chinoliniumjodid mit 2 Mol Brom in Chloroform und Fällen mit Äther (CL., Co., *B.* **19**, 2506). Sehr unbeständiges, orangerotes Pulver. Gibt an der Luft leicht Brom ab. — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 2I$. Dunkelbronzebraune Prismen und Flitter. F: 62° (unkorr.) (CL., Co., *B.* **19**, 2506). Leitfähigkeit in geschmolzenem Zustand: SCHALL, *Z. El. Ch.* **14**, 402. — $C_{12}H_{14}N \cdot I + 4I$. Jodähnliche Tafeln. F: 50° (unkorr.) (CL., Co., *B.* **19**, 2506).

Chinolin-hydroxybutylat, N-Butyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_9H_7N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Butyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (SCHALL, *Z. El. Ch.* **14**, 398). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{16}N \cdot I + 2I$. *B.* Aus N-Butyl-chinoliniumjodid und Jod in Methylformiat (SCH.). Schwarze bis schwarzbraune Krystalle. F: 60,7°. Leitfähigkeit in geschmolzenem Zustand: SCH.

Chinolin-hydroxyisobutylat, N-Isobutyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_9H_7N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Isobutyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (SCHALL, *Z. El. Ch.* **14**, 398). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{16}N \cdot I + 2I$. *B.* Aus N-Isobutyl-chinoliniumjodid und Jod in Methylformiat (SCH.). Schwarze bis schwarzbraune Krystalle (aus Aceton). F: 85,6°. Leitfähigkeit in geschmolzenem Zustand: SCH.

Chinolin-hydroxyisoamylat, N-Isoamyl-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{19}ON = C_9H_7N(C_5H_{11}) \cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen beim Erhitzen von Chinolin mit Isoamylbromid in Alkohol im Rohr auf mäßige Temperatur (CLAUS, TOSSE, *B.* **16**, 1278) sowie beim Erhitzen von Chinolin mit Isoamyljodid für sich im Rohr auf 100° (KRETSCHY, *M.* **2**, 82) oder in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 352). — Das Jodid gibt beim Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge blaue Niederschläge (KR.). Beim Erhitzen des Jodids mit Lepidin-jodisoamylat und alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad bildet sich Bis-[1-isoamyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Cyanin) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (HOO., VAN D., *R.* **3**, 352; KÖNIG, *J. pr.* [2] **73**, 102; KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1406; vgl. WILLIAMS, *J.* **1860**, 735; HOFMANN, *J.* **1862**, 351; HOO., VAN D., *R.* **2**, 28, 42, 324). — Bromid $C_{14}H_{18}N \cdot Br$. Gelbliche Nadeln mit $1\,H_2O$ (aus Alkohol). F: 87° (C., To.). Schmilzt wasserfrei bei 140°. — Jodid $C_{14}H_{18}N \cdot I$. Gelbgrüne Krystalle. Monoklin (ARZRUNI, TRAUBE, *R.* **4**, 62). F: 184—185° (nach vorhergehender Rotfärbung) (HOO., VAN D., *R.* **3**, 352). — $2C_{14}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. Schmilzt bei 220° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit (C., To.).

$C_5H_{11}N$ =CH— N<C_5H_{11} I

Chinolin-hydroxyallylat, N-Allyl-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_9H_7N(CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{12}N \cdot I$. *B.* Aus Chinolin und Allyljodid (PICTET, *C. r.* **95**, 301; *J.* **1882**, 1079). Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin (DUPARC, *J.* **1888**, 683). Schmilzt bei 177,5° zu einer blutroten Flüssigkeit (P.).

Chinolin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON = C_9H_7N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Benzylchlorid unter Luftabschluß für sich auf dem Wasserbad (CLAUS, HIMMELMANN, *B.* **13**, 2045) oder in verd. Alkohol auf 100° (REYCHLER, *Bl.* [3] **29**, 135). — Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung 2-Benzylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 330),

2-[Formylbenzylamino]-benzoesäure (Bd. XIV, S. 337) und Benzoesäure (CL., GLYCKHERR, *B.* **16**, 1283). Zur Einw. von Silberoxyd und von Alkalien auf das Chlorid vgl. CL., H.; LA COSTE, *B.* **15**, 186; CL., *B.* **15**, 475; CL., TOSSE, *B.* **16**, 1281; BERNTHSEN, HESS, *B.* **18**, 35; vgl. auch DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 178. Das Chlorid gibt bei Behandlung mit Natriumhydrosulfid 1-Benzyl-2-mercapto-1.2-dihydro-chinolin (EDINGER, *J. pr.* [2] **51**, 94). — Chlorid $C_{16}H_{14}N\cdot Cl$. Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Triklin pinakoidal (FOCK, *J.* **1882**, 1109; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 770). F: 65° (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (CL., H.). Gibt an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol $1H_2O$ ab und schmilzt dann bei 129—130° (CL., T.). Schmilzt wasserfrei bei 170° zu einer dunkelroten Flüssigkeit (CL., T.). — $C_{16}H_{14}N\cdot Cl + 2Br$. Hellorangegelbe Säulen. F: 91—92° (unkorr.) (CL., *B.* **18**, 1306). — $C_{16}H_{14}N\cdot Br + 2Cl$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 80° (unkorr.) (CL., *B.* **18**, 1306). — $C_{16}H_{14}N\cdot Br + 2Br$. Orangerote Säulen (aus Chloroform). F: 100° (unkorr.) (CL., *B.* **18**, 1305). Unlöslich in Wasser. Gibt beim Kochen mit Alkohol Brom ab. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkalien. — $C_{16}H_{14}N\cdot Br + 2I$. Dunkelviolette Nadeln. F: 109—110° (unkorr.) (CL., *B.* **18**, 1306). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $2C_{16}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 246° (Zers.) (CL., H.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Jodid. Krystalle. F: 135° (BUCKNEY, JONES, *Soc.* **91**, 1822). — Rhodanid $C_{16}H_{14}N\cdot SCN$. *B.* Aus N-Benzyl-chinoliniumchlorid und Kaliumrhodanid in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Eiskühlung (EDINGER, D. R. P. 80768; *Frdl.* **4**, 1138). Gelbliche Nadeln. F: 98°. — $2C_{16}H_{14}N\cdot SCN + Zn(SCN)_2$. *B.* Aus N-Benzyl-chinoliniumrhodanid und Zinkrhodanid in alkoholisch-wäßriger Lösung (E., D. R. P. 86148; *Frdl.* **4**, 1139). Niederschlag. F: 110°. — $2C_{16}H_{14}N\cdot SCN + Bi(SCN)_3$. Gelb. Zersetzt sich bei 170°; löslich in Aceton (E., D. R. P. 86148). — N-Benzyl-chinolinium-[d-campher]-β-sulfonat $C_{16}H_{14}N\cdot SO_3\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus N-Benzyl-chinoliniumchlorid und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure in warmem Alkohol (REY.). Blätter mit $1H_2O$ (aus Essigester + Alkohol oder aus Essigester + Aceton). F: 122° (REY.), 120° (BU., J.). Schmilzt wasserfrei bei ca. 156° zu einer rötlichen Flüssigkeit (REY.). $[\alpha]_D^{17}$: +11,5° (Wasser; p = 8), +11,2° (Wasser; p = 4); $[\alpha]_D^{20}$: +11,6° (Wasser; p = 4); $[\alpha]_D^{17}$: +24,3° (Alkohol; p = 9,5) (REY.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Essigester + Aceton, sehr schwer in Benzol und Äther (REY.).

N-Cinnamyl-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{17}ON = C_9H_7N(CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid. *B.* Bei 3-tägiger Einw. von Cinnamylchlorid auf Chinolin bei gewöhnlicher Temperatur (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 350). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung zersetzt sich rasch. — $C_{18}H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228°. — $2C_{18}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 202°.

N-[β-Oxy-äthyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen bei 3-tägigem Erhitzen von Chinolin mit Glykolchlorhydrin und Wasser im Rohr auf 100° (WURTZ, *Bl.* [2] **37**, 194; **39**, 536) oder mit Glykoljodhydrin im Rohr auf 100° (SAND, *B.* **34**, 1389). — Chlorid $C_{11}H_{12}ON\cdot Cl$. Zerfließliche Prismen (aus Alkohol und Äther). F: 122° (S.). Schmeckt bitter; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W., *Bl.* [2] **39**, 536). — $C_{11}H_{12}ON\cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystalle (W., *Bl.* [2] **39**, 537). — $C_{11}H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Löslich in siedendem Wasser (W., *Bl.* [2] **37**, 194; **39**, 537). — $2C_{11}H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. Löslich in viel siedendem Wasser (W., *Bl.* [2] **37**, 194). — Jodid $C_{11}H_{12}ON\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 157° (S.).

Verbindung von 1 Mol Chinolin mit 1 Mol β.β'-Dijod-diäthyläther $C_{13}H_{15}ONI_2 = C_9H_7NI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Neben der Verbindung von 2 Mol Chinolin mit 1 Mol β.β'-Dijod-diäthyläther (s. u.) beim Erhitzen von Chinolin mit β.β'-Dijod-diäthyläther im Rohr auf 100° (SAND, *B.* **34**, 1391). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 176°.

Verbindung von 2 Mol Chinolin mit 1 Mol β.β'-Dijod-diäthyläther $C_{22}H_{22}ON_2I_2 = (C_9H_7NI\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Rubinrote Prismen (aus Alkohol). F: 254° (Zers.); ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (SAND, *B.* **34**, 1392).

N-[2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methyl-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{14}O_2NBr_3$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{17}H_{13}OBr_3N\cdot Br$. *B.* Aus Chinolin und 2.5.6.1[1]-Tetrabrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol in Benzol (AUWERS, ZIEGLER, *B.* **29**, 2353). F: 232°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Alkalien.

Br CH₃
$C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot$⟨ ⟩$\cdot OH$
Br Br

N-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{17}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{18}H_{16}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Aus Chinolin und 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol in Benzol (AUWERS, SENTER, *B.* **29**, 1122). Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig). F: 226° (A., S.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Aceton und Essigester (A., S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad in Chinolin und 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (A., S.; A., KIPKE, *A.* **344**, 222; A., *A.* **356**, 133). Gibt bei Behandlung mit verd. Essigsäure 3.6-Dibrom-5-oxy-2[1]-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., S.; A., K.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich 3.6.2[1]-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (A., K.).

$C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6(CH_3)(Br)(Br)(CH_3)\cdot OH$ (Formel: H_3C, Br; Br, CH_3)

N-[2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{17}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_{18}H_{16}OBr_2N\cdot Br$. *B.* Aus Chinolin und 4.6.5[1]-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol (AUWERS, SCHRENK, *A.* **344**, 247). F: 266—267°. Unlöslich in siedendem Benzol und Toluol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Gibt bei Behandlung mit Natronlauge Chinolin und 2.6.2'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan. Beim Kochen mit Eisessig erhält man 4.6-Dibrom-2.5[1]-diacetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid außerdem 4.6.5[1]-Tribrom-2-acetoxy-1.3.5-trimethyl-benzol.

$C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6(Br)(CH_3)(Br)(CH_3)\cdot OH$ (Formel: Br, CH_3; Br, CH_3)

N-[$\beta.\gamma$-Dioxy-propyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen von Chinolin mit Glycerin-α-monochlorhydrin im Rohr auf 140° (BIENENTHAL, *B.* **33**, 3503). — Beim Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd in Wasser erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung der freien Base, die sich rasch kirschrot färbt und sich beim Eindampfen zersetzt. — Chlorid $C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 170° (Braunfärbung). Leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag. F: 100—101°. — $C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 114—115°. Unlöslich in Äther und Aceton. — $2C_{12}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. F: 282—283°. — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle. F: 120°.

Verbindung von Chinolin mit Chlordimethyläther, N-Methoxymethyl-chinoliniumchlorid $C_{11}H_{12}ONCl = C_9H_7NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinolin und Chlordimethyläther in Chloroform (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 53). — $C_{11}H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 126—127°. — $2C_{11}H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser + wenig Salzsäure). F: 232—234°.

Verbindung von Chinolin mit symm. Dichlordimethyläther $C_{20}H_{18}ON_2Cl_2 = (C_9H_7NCl\cdot CH_2)_2O$. *B.* Aus Chinolin und symm. Dichlordimethyläther in Chloroform (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 66). — $C_{20}H_{18}ON_2Cl_2 + AuCl_3$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 250°. — $C_{20}H_{18}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Nadeln. F: 232°. Schwer löslich.

N.N'-Methylen-bis-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{18}O_2N_2 = [C_9H_7N(OH)]_2CH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von gleichen Gewichtsmengen Chinolin und Dichloressigsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 320). Das Jodid bildet sich bei längerem Erhitzen von 2 Mol Chinolin mit 1 Mol Methylenjodid in Alkohol auf 100° (RHOUSSOPOULOS, *B.* **16**, 880). — Chlorid $C_{19}H_{16}N_2Cl_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 168° (RHO., *B.* **16**, 2005). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther; beim Aufbewahren tritt Chinolingeruch auf; wird durch Alkalien in Chinolin und Methylenchlorid zerlegt (RHO., *B.* **16**, 2005). — Jodid $C_{19}H_{16}N_2I_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 132°; zerfällt beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Alkalien in Chinolin und Methylenjodid (RHO., *B.* **16**, 880). — $C_{19}H_{16}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Nadeln oder Würfel (aus Wasser). Beim Aufbewahren tritt Chinolingeruch auf. Unlöslich in Alkohol (RHO., *B.* **16**, 2005). — $C_{19}H_{16}N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 215° (REI.).

N-Acetonyl-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. — Chlorid $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von Chinolin mit Chloraceton (SCHMIDT, GOEHLICH, *Ar.* **236**, 636). — $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 164—165°. — $2C_{12}H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 225°.

N-Phenacyl-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_2N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Chinolin und ω-Brom-acetophenon in Äther oder Benzol (BAMBERGER,

B. **20**, 3340; IHLDER, *Ar.* **240**, 692). — Flocken. Leicht löslich in Äther (B.). — Bei der Oxydation des Bromids mit Permanganat-Lösung entstehen Benzoesäure, Chinolin und N-Phenacyl-N-formyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 337) (B.). Physiologische Wirkung des Nitrats: B. — Chlorid $C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 193—197° (I., *Ar.* **240**, 692 Anm. 3). — Bromid $C_{17}H_{14}ON\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 115—118° unter Gelbfärbung (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (B.). — $C_{17}H_{14}ON\cdot Br + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt lufttrocken bei 117—118°, wasserfrei bei 169° (I.). — Nitrat $C_{17}H_{14}ON\cdot NO_3$. Prismen (aus Wasser) (B.). — $C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157° (I., *Ar.* **240**, 693 Anm.). — $2C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 240°; schwer löslich (I., *Ar.* **240**, 693 Anm.).

Oxim $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid bezw. Bromid entsteht bei längerer Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumdicarbonat auf N-Phenacyl-chinoliniumchlorid bezw. N-Phenacyl-chinoliniumbromid in Wasser (IHLDER, *Ar.* **240**, 693, 699). — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + HCl + 1{,}5H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Verwandelt sich beim Erhitzen für sich auf 110° oder mit Wasser im Rohr auf 100° in das salzsaure Salz des betainartigen Anhydrids des Oxims. — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Br$. Gelbliche Prismen. F: 207°.

Betainartiges Anhydrid des Oxims $C_{17}H_{14}ON_2 = C_9H_7\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von N-Phenacyl-chinoliniumbromid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser (IHLDER, *Ar.* **240**, 694). Beim Erhitzen des Hydrochlorids des oben beschriebenen Oxims für sich auf 110° oder mit Wasser im Rohr auf 100° (I., *Ar.* **240**, 699). — Blättchen (aus Äther). F: 72°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HBr + H_2O$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. Nadeln. Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159—163°. — $2C_{17}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. F: 247° (Zers.).

N-[Oximino-dihydrodicyclopentadienyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{20}O_2N_2$ =

```
HO·N:C—CH—CH—CH₂                     C₉H₇N(OH)·HC—CH—CH—CH₂
     |   CH₂  |      >CH    oder           |    CH₂  |      >CH ¹)
C₉H₇N(OH)·HC—CH—CH—CH                  HO·N:C—CH—CH—CH
```

B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von monomolekularem oder dimolekularem Dicyclopentadien-nitrosochlorid (Bd. V, S. 496) mit Chinolin auf 110° (WIELAND, *B.* **39**, 1496). — Chlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 270°.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_4N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Chinolin in Alkohol (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 284; *B.* **26** Ref., 812; v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). — Das Chlorid spaltet bei Einw. von Alkalien Chinolin ab und zersetzt sich bei Einw. von konz. Schwefelsäure in das Chlorketon und Chinolinsulfat (Dz.). — Chlorid $C_{17}H_{14}O_3N\cdot Cl$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 129° (v. H.), 139° (Dz.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform (Dz.). — $C_{17}H_{14}O_3N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Braungelbe Prismen (aus Wasser). F: 136°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (Dz.).

N-[2.3.4-Trioxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_5N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. — Chlorid $C_{17}H_{14}O_4N\cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon mit Chinolin auf dem Wasserbad (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 285; *B.* **26** Ref., 812). Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Wasser. Alkalicarbonat-Lösungen spalten schon in der Kälte Chinolin ab. Zerfällt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in das Chlorketon und Chinolinsulfat.

Methenyl-tris-chinoliniumjodid $C_{28}H_{22}N_3I_3 = (C_9H_7N\cdot I)_3CH$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung von Chinolin mit Jodoform (S. 349) zu.

---

[1]) Zur Konstitution des Dicyclopentadiens vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 223.

N-Carboxymethyl-chinoliniumhydroxyd, Ammoniumbase des Chinolinbetains $C_{11}H_{11}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Bildung* der Salze bezw. des Anhydrids (Chinolinbetain) $C_{11}H_9O_2N$ (s. u.). Die Salze bilden sich: Beim Erhitzen von 1 Mol Chinolin mit 1 Mol Chloressigsäure auf dem Wasserbad (VONGERICHTEN, *B.* **15**, 1254; IHLDER, *Ar.* **240**, 519); aus molekularen Mengen von Chinolin und Chloressigsäure (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 323) oder Bromessigsäure in Alkohol (SIMON, DUBREUIL, *C. r.* **132**, 420); beim Umkrystallisieren von N-[Carbäthoxy-methyl]-chinoliniumbromid aus Alkohol (I.). Das Betain bildet sich beim Schütteln von N-[Carbäthoxy-methyl]-chinoliniumchlorid mit Silberoxyd in Wasser (RHOUSSOPOULOS, *B.* **15**, 2007).

Anhydrid, Chinolinbetain $C_{11}H_9O_2N = C_9H_7\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser (RHO.). F: 171° (unkorr.) (Zers.) (RHO.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (RHO.). — Das basische Hydrochlorid färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge gelb (REI.). — Salze $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Ac$ bezw. $C_{11}H_9O_2N + HAc$. — $2C_{11}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol + Äther). F: 156° (REI.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$. Braunrote Blättchen. F: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther (I.). — $2C_{11}H_9O_2N + HBr$. Gelbe Nadeln. F: 200° (I.). — $2C_{11}H_9O_2N + HBr + H_2O$. Krystalle (S., D.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser + wenig Goldchlorid). F: 134—137° (I.). — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Orangerote Nadeln (RHO.).

N-[Carbomethoxy-methyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot I$. *B.* Aus Chinolin und Jodessigsäuremethylester (WEDEKIND, *A.* **318**, 107). Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol.

N-[Carbäthoxy-methyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Salze entstehen: Aus Chinolin und Chloressigsäureäthylester (RHOUSSOPOULOS, *B.* **15**, 2006); beim Erwärmen von Chinolin mit Jodessigsäureäthylester auf dem Wasserbad (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **35**, 3586); bei der Einw. von Bromessigsäureäthylester auf Chinolin in Äther (IHLDER, *Ar.* **240**, 517). — Beim Oxydieren des Chlorids mit Permanganat in der Wärme, Eindampfen des alkalisch gemachten Filtrats und Erhitzen des Rückstands auf 200° erhält man eine Schmelze, die bei der Oxydation mit Luft oder Eisenchlorid in angesäuerter wäßriger Lösung Indigo liefert (DECKER, KOPP, *B.* **39**, 72). Das Chlorid liefert beim Schütteln mit Silberoxyd in Wasser Chinolinbetain (RHO.). Das Bromid geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das basische Hydrobromid des Chinolinbetains über (I.). — $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (RHO.). — $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 180°; zersetzt sich bei 100°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther (I.). — $C_{13}H_{14}O_2N\cdot I$. Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (W., O.). — $2C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (RHO.).

N-[Carbaminyl-methyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. — Jodid $C_{11}H_{11}ON_2\cdot I$. *B.* Aus Chinolin und Jodacetamid in siedendem Alkohol (EINHORN, *B.* **42**, 4855). Orangefarbene Tafeln (aus Wasser), gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Aceton. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

N-[Anilinoformyl-methyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Chinolin und Bromacetanilid (SCHEDA, *Ar.* **241**, 126). — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 210° bis 212°. — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Br + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 225—227°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol und Essigester. — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 180—185°. — $2C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. Schmilzt unscharf zwischen 224° und 236° (Zers.).

N.N'-Äthylen-bis-chinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_9H_7)\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form von Salzen aus Chinolin und Äthylenchlorid bei 100° sowie bei längerem Erhitzen von Chinolin mit Äthylenbromid auf 40° (RHOUSSOPOULOS, *B.* **16**, 879). — Chlorid. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{20}H_{18}N_2Br_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{20}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Niederschlag.

N.N'-Pentamethylen-bis-chinoliniumhydroxyd $C_{23}H_{26}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(C_9H_7)\cdot OH$. — Dibromid $C_{23}H_{24}N_2Br_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin mit 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **41**, 2164). Gelblichrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N.N'-m-Xylylen-bis-chinoliniumhydroxyd $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_9H_7)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus m-Xylylenbromid und Chinolin in Chloroform (HALFPAAP, *B.* **36**, 1680). — Dibromid $C_{26}H_{22}N_2Br_2$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 276° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Perbromid $C_{26}H_{22}N_2Br_2 + 4Br$. Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 128°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Amorpher Körper. F: 230° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{26}H_{22}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Gelbe Nadeln. F: 205°.

N.N'-p-Xylylen-bis-chinoliniumhydroxyd $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_9H_7)\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Chinolin und p-Xylylenbromid in Chloroform (MANOUKIAN, *B.* **34**, 2090). — Dibromid $C_{26}H_{22}N_2Br_2$. Hellviolette Nadeln (aus Wasser). F: 306°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Perbromid $C_{26}H_{22}N_2Br_2 + 4Br$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. — $C_{26}H_{22}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Dunkelgelber Niederschlag. F: 242°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. F: 257°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Substitutionsprodukte des Chinolins.

2-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbostyril durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 130—140° (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, *B.* **15**, 333). Aus 1-Methyl- oder 1-Äthyl-chinolon-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130—140° (O. FISCHER, *B.* **31**, 611). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 37—38° (FR., O.). Kp: 266—267° (FR., O.); Kp_{751}: 275° (ROSER, *A.* **282**, 376); Kp_{753}: 265—266°; Kp_{22}: 153—154° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 208). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FR., O.). $D_4^{24,6}$: (unterkühlt): 1,2464; $n_\alpha^{24,6}$ (unterkühlt): 1,6259; $n_D^{24,6}$: 1,6342; $n_\beta^{24,6}$: 1,6565 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 218). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (FR., O.). Wird aus Lösungen in Säuren durch viel Wasser ausgefällt (FR., O.). — Bei der Reduktion mit Zinn und heißer Salzsäure erhält man Tetrahydrochinolin (FR., O.). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 240° entsteht Chinolin (FR., O.); beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und wenig rotem Phosphor auf 140—150° erhält man 2-Jod-chinolin (FR., WEINBERG, *B.* **18**, 1531). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° Carbostyril (FR., O.). Beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumcarbonat im Rohr auf 200—210° bilden sich 2-Amino-chinolin und Carbostyril (CLAUS, SCHALLER, *J. pr.* [2] **56**, 206). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat erhält man Chinolyl-(2)-hydrazin und 2.2'-Hydrazo-chinolin (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1885). Beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad entsteht 1-Methyl-2-jod-chinoliniumjodid (R., *A.* **282**, 376). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol 2-Methoxy-chinolin (FR., O.), bei der Einw. von Natriumäthylat (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 508), beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (FR., O.) oder beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 200° (CL., SCH., *J. pr.* [2] **56**, 205) 2-Äthoxy-chinolin. Bei der Einw. von Natriumisoamylat entsteht als Hauptprodukt 2-Isoamyloxy-chinolin neben 1-Isoamyl-chinolon-(2) (B., M.). Durch Erhitzen mit Anilin auf 200° entsteht 2-Anilino-chinolin (FR., W., *B.* **18**, 1532). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin N-Phenyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin (EPHRAIM, *B.* **24**, 2818). — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (FR., O.).

3-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Indol durch Kochen mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ELLINGER, *B.* **39**, 2520). Aus Chinolin bei der Einw. von Schwefeldichlorid anfangs unter Kühlung, dann bei 130—140°, neben x.x.x-Trichlor-chinolin (S. 362) und anderen Produkten (EDINGER, LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 348; ED., *B.* **29**, 2456). Aus 3-Chlor-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (EL., FLAMAND, *B.* **39**, 4389). — Krystalle. Schmilzt bei Zimmertemperatur (EL., F.). Kp_{743}: 255° (ED., L.; ED.); Kp_{764}: 256—257° (geringe Zers.); Kp_{15}: 141° (EL.). Sehr hygroskopisch (ED., L.). Flüchtig mit Wasserdampf (ED., L.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 3-Chlor-5(?)-nitro-chinolin und eine bei 107° schmelzende Verbindung (ED., L.). — $C_9H_6NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (ED., L.; ED.). Sublimierbar. — $C_9H_6NCl + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150° (ED., L.; ED.). — $C_9H_6NCl + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Nadeln. F: 118—119° (ED., L.; ED.). — $C_9H_6NCl + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 183° (EL.; EL., F.). — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (ED., L.; ED.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9ClN\cdot I$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (EDINGER, LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 350; ED., *B.* **29**, 2458). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sublimiert bei 276°.

4-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100—110° (KRETSCHY, *M.* **2**, 77; SKRAUP, *M.* **10**, 730) oder durch Kochen mit Benzoylchlorid (ELLINGER, RIESSER, *B.* **42**, 3337). Aus 4-Amino-chinolin durch Einw. von Kaliumnitrit und Salzsäure (WENZEL, *M.* **15**, 459). — Krystalle. F: 34° (SK.). Kp_{744}: 260—261° (korr.); Kp_{15}: 130—131° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (SK.). — Liefert beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure 4-Oxy-chinolin (SK.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 120° erhält man 4-Äthoxy-chinolin (W.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 120° das Hydrochlorid des 4-Anilino-chinolins (EPHRAIM, *B.* **26**, 2229). — $C_9H_6NCl + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 242° bis 244° (unkorr.) (W.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 278—279° (Zers.) (W.). Schwer löslich in Wasser.

5-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396** [1913], 63; FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 749. — *B.* Aus 3-Chlor-anilin durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, neben 7-Chlor-chinolin (LA COSTE, BODEWIG, *B.* **17**, 926; LA C., *B.* **18**, 2940; CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 270). Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin durch Behandeln mit Kupferchlorür (FREYDL, *M.* **8**, 583). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45°; Kp: 256° (CL., K.). Flüchtig mit Wasserdampf (CL., MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 178). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 5-Chlor-8-nitro-chinolin (CL., K.; vgl. LA C., B.; LA C.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 150° 5-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 263). — $2C_9H_6NCl + AgNO_3$. Nadeln. F: 120° (CL., K.). Löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — Dichromat. Krystalle. F: 121° (CL., K.). — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen rot; F: 255° (CL., K.). — Oxalat. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (CL., K.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_9ClN\cdot Cl$. Nadeln. F: 122° (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 274). Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{10}H_9ClN\cdot I$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 172°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 246° (Zers.).

6-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 559). — Prismen (aus Äther). F: 40—41°; Kp_{740}: 261—262° (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 356). — Liefert bei der Einw. von Chlorkalk und Borsäure 1.6-Dichlor-chinolon-(2) (EINHORN, LAUCH, *A.* **243**, 353; EI., Priv.-Mitt.). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält man 6-Chlor-5-nitro-chinolin und geringe Mengen 6-Chlor-8-nitro-chinolin; letzteres entsteht ausschließlich bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) (CL., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (60% SO_3-Gehalt) bis auf 170—180° hauptsächlich 6-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(5) und wenig 6-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8), beim Erhitzen auf 280—300° fast nur 6-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., SCH., *J. pr.* [2] **49**, 371). — Perbromid $C_9H_6NCl + HBr + 2Br$. Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 129° (Zers.) (CL., SCH.). Beim Erhitzen auf 180—190° erhält man 6-Chlor-3-brom-chinolin (CL., SCH.; CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 239; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483). — Nitrat. Nadeln. F: 176°; schwer löslich in kaltem Wasser (VONGERICHTEN, HÖFCHEN, *B.* **41**, 3057). — Chromat. Goldgelbe Nadeln. F: 168° (V., H.). — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (LA C.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 6-Chlor-chinolin mit Methyljodid (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 356; LA COSTE, *B.* **15**, 560). — Chlorid. Gelbliche Prismen. F: 264° (Zers.) (C., SCH.). — Jodid $C_{10}H_9ClN\cdot I$. Goldgelbe Prismen. Zersetzt sich bei 248° (CL., SCH.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol (CL., SCH.; LA C.). Überführung in Farbstoffe durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge: Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326. — $2C_{10}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Säulen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 278—279° (CL., SCH.; vgl. LA C.).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONCl = C_9H_6ClN(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{11}ClN\cdot I$. Gelbe Tafeln. F: 168—169° (VONGERICHTEN, HÖFCHEN, *B.* **41**, 3057). Liefert bei der Einw. von N-Äthyl-chinaldiniumjodid und alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[6-chlor-1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel) (V., H.; vgl. KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1406).

7-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Fourneau, Tréfouel, Tréfouel, Wancolle, *Bl.* [4] **47** [1930], 749. — *B.* Aus 3-Chlor-anilin durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, neben 5-Chlor-chinolin (La Coste, Bodewig, *B.* **17**, 926; La C., *B.* **18**, 2940; Claus, Junghanns, *J. pr.* [2] **48**, 253; Cl., Kayser, *J. pr.* [2] **48**, 272). — Nadeln oder Prismen. F: 31—32° (La C.). Kp: 267—268° (La C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser (Cl., J.). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält man 7-Chlor-8-nitro-chinolin und sehr geringe Mengen eines bei 128° schmelzenden 7-Chlor-x-nitro-chinolins(?)(Cl., J.; La C.). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 150° entsteht 7-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) (Cl., K., *J. pr.* [2] **48**, 283). — Dichromat. Orangegelbe Nadeln. F: 172—173° (Zers.) (Cl., J.). Schwer löslich in siedendem Wasser. — $2C_9H_6NCl + AgNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154° (Cl., J.). Unlöslich in absol. Alkohol. — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich bei 253° (Cl., J.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 7-Chlor-chinolin mit Methyljodid (Claus, Junghanns, *J. pr.* [2] **48**, 255). — Chlorid $C_{10}H_9ClN\cdot Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 213° (Zers.). — Jodid $C_{10}H_9ClN\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 250° (Zers.). — Chloroplatinat $2C_{10}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 238° (Zers.).

8-Chlor-chinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (Claus, Schöller, *J. pr.* [2] **48**, 140). — Erstarrt nicht bis —20°. Kp: 288°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser. — Liefert bei der Nitrierung 8-Chlor-5-nitro-chinolin. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt krystallwasserfrei bei ca. 176°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Dichromat $2C_9H_6NCl + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Erweicht bei 155°; F: 160—161° (Zers.). — Nitrat. Nadeln. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 86—87°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt krystallwasserfrei bei 235° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_9H_6ClN(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_9ClN\cdot Cl$. Prismen (aus Wasser). F: 140° (Claus, Schöller, *J. pr.* [2] **48**, 144). — Jodid $C_{10}H_9ClN\cdot I$. Gelbe Nadeln und Prismen. F: 165°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_{10}H_9ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 248° (Zers.).

2.3-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 140° (Baeyer, *B.* **12**, 1320). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 104—105°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 240° Chinolin (B.). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° erhält man 3-Chlor-2-oxy-chinolin (Friedlaender, Weinberg, *B.* **15**, 2680).

2.4-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2-oxy-chinolin oder 2.4-Dioxy-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 135—140° (Baeyer, Bloem, *B.* **15**, 2150, 2152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67° (B., B.). Kp: 280—282° (Friedlaender, Weinberg, *B.* **15**, 2683). Flüchtig mit Wasserdampf (B., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (B., B.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 4-Chlor-2-äthoxy-chinolin (F., W.).

2.6-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-6-chlor-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 160—180° (O. Fischer, *B.* **35**, 3683). — Nadeln (aus Äther). F: 156°. Unzersetzt destillierbar. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.7-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-7-chlor-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (O. Fischer, *B.* **35**, 3683). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Schwer löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

5.6-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Chlor-5-amino-chinolin in salzsaurer Lösung und behandelt das Reaktionsprodukt mit Kupferpulver (Claus, Schedler, *J. pr.* [2] **49**, 365). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — $2C_9H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb.

5.7-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dichlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **51**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Nitrierung 5.7-Dichlor-8-nitro-chinolin. — Hydrochlorid. Tafeln und Prismen. F: 216°. — Sulfat. Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 81°, wasserfrei bei 162°. — Dichromat. Orangerote Körner. Beginnt bei 150° sich zu zersetzen; F: 159°. — $2C_9H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 300°.

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONCl_2 = C_9H_5Cl_2N(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich (CL., A.). — Jodid $C_{10}H_8Cl_2N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 255—257°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_8Cl_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

5.8-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dichlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 561; CLAUS, SCHÖLLER, *J. pr.* [2] **48**, 147). Aus 8-Chlor-5-amino-chinolin oder 5-Chlor-8-amino-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure und nachfolgendes Kochen mit Kupferchlorür (CL., SCH.; CL., JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 260). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 92—93° (LA C.), 94° (CL., SCH.). Sublimiert unzersetzt (LA C.). Flüchtig mit Wasserdampf (CL., SCH.). — $2C_9H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: ca. 252° (Zers.) (CL., SCH.), 244° (Zers.) (CL., J.).

6.8-Dichlor-chinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 561). Aus 8-Methyl-chinolin beim Erhitzen mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 140—150°, neben x.x.x.x-Tetrachlor-chinolin (s. u.) und dimerem (?) Thiochinanthren (Syst. No. 4633) (EDINGER, *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 280). Aus 6-Chlor-8-amino-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kupferpulver (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104° (LA C.), 104° (E.; CL., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (E.; CL., SCH.). — $2C_9H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$ (LA C.).

2.3.4-Trichlor-chinolin $C_9H_4NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Malonsäuremonoanilid beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol, zuerst in der Kälte, dann bei 100° (RÜGHEIMER, *B.* **17**, 737; **18**, 2978). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107,5° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwerer in kaltem Alkohol. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° Chinolin.

5.7.8-Trichlor-chinolin $C_9H_4NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dichlor-8-amino-chinolin durch Diazotieren und nachfolgendes Behandeln mit Kupferchlorür (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **51**, 421). — Säulen (aus Alkohol oder Äther). F: 150°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.x.x-Trichlor-chinolin $C_9H_4Cl_3N$ **vom Schmelzpunkt 140°**. *B.* Aus 2-Methoxy-chinolin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3380) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2396). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 140°. Sublimiert unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.x.x-Trichlor-chinolin $C_9H_4Cl_3N$ **vom Schmelzpunkt 160,5°**. *B.* Aus x.x-Dichlor-2-oxy-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* **15**, 1425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in konz. Salzsäure; wird aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

x.x.x-Trichlor-chinolin $C_9H_4Cl_3N$. *B.* s. bei 3-Chlor-chinolin, S. 359. — Nadeln (aus Eisessig). F: 186° (EDINGER, LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 353; E., *B.* **29**, 2458). Unlöslich in konz. Salzsäure.

x.x.x.x-Tetrachlor-chinolin $C_9H_3Cl_4N$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 140—150°, neben 6.8-Dichlor-chinolin und dimerem (?) Thiochinanthren (Syst. No. 4633) (EDINGER, *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 280). — F: 121°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in den meisten Säuren.

2-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 120—130° (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 41). Durch Erhitzen von 2-Oxy-chinolin mit Phosphortribromid im Rohr auf 170—180°, neben Chinolin

(Stoermer, *B.* **36**, 3988). Aus 1-Methyl-chinolon-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 120—140° (O. Fischer, *B.* **32**, 1304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48—49° (unkorr.) (C., P.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf (C., P.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder rascher mit verd. Säuren 2-Oxy-chinolin (C., P.). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung erhält man 2-Brom-5-nitro-chinolin und 2-Brom-8-nitro-chinolin (C., P.; vgl. Decker, *J. pr.* [2] **64**, 90, 94). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus konz. Salzsäure) (C., P.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid. Prismen. Beginnt bei 110° unter Zersetzung zu schmelzen (Claus, Pollitz, *J. pr.* [2] **41**, 43). Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe, bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 210° an (C., P.). Zersetzt sich am Licht bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung von 2-Brom-chinolin (Decker, *J. pr.* [2] **62**, 268 Anm. 1). — $2C_{10}H_9BrN\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 220° (Zers.) (C., P.).

3-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Decker, *J. pr.* [2] **45**, 50; Claus, Howitz, *J. pr.* [2] **50**, 239. — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Chinolinhydrochlorid und Brom in konzentrierter wäßriger Lösung im Rohr auf 180°, neben 3.6-Dibrom-chinolin und anderen Produkten (La Coste, *B.* **14**, 915). Durch Erhitzen von Chinolin mit Brom und Schwefel auf 180—190° (Edinger, *J. pr.* [2] **54**, 357). Bei allmählicher Einw. von Schwefelbromür auf Chinolin unter Eiskühlung, neben x.x.x-Tribrom-chinolin (S. 369) (E., *B.* **29**, 2459; *J. pr.* [2] **54**, 356). In sehr guter Ausbeute aus Chinolinperbromid $C_9H_7N + HBr + 2Br$ durch Erhitzen auf 180° (Claus, Collischonn, *B.* **19**, 2766). Aus N-Propyl-chinoliniumperbromid beim Erhitzen zuerst auf 170°, dann auf 190° (Cl., Co., *B.* **19**, 2508, 2763). Aus 3-Brom-4-amino-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und absol. Schwefelsäure und nachfolgendes Erhitzen mit Alkohol (Cl., Howitz, *J. pr.* [2] **50**, 238). — Erstarrt unterhalb 0° zu einer krystallinischen Masse; zerfließt bei 12—13°; Kp: 274—276° (unkorr.) (Cl., Tornier, *B.* **20**, 2872). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure und 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (Cl., Co.). Gibt bei der Einw. von Chlorkalk und Borsäure und nachfolgenden Behandlung mit konz. Alkalilauge 3-Brom-2-oxy-chinolin (Becker, *J. pr.* [2] **45**, 48). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 120—130° oder beim Kochen mit Brom in Eisessig 3.6-Dibrom-chinolin, 3.6.8-Tribrom-chinolin (Hauptprodukt) und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (?) (Cl., Welter, *J. pr.* [2] **40**, 388; **42**, 239, 246, 247; Cl., Caroselli, *J. pr.* [2] **51**, 483, 489; Cl., Schnell, *J. pr.* [2] **53**, 112). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3-Brom-5-nitro-chinolin (Hauptprodukt) und 3-Brom-8-nitro-chinolin (Cl., Decker, *J. pr.* [2] **39**, 301; Cl., Howitz, *J. pr.* [2] **48**, 157; Cl., Setzer, *J. pr.* [2] **53**, 413 Anm. 2; Decker, *B.* **38**, 1278). Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 250—300° 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5), bei 1-stündigem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (30—40% SO_3-Gehalt) 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) und 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8), bei längerem Erwärmen nur 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) (Cl., Schmeisser, *J. pr.* [2] **40**, 447, 448). — $C_9H_6NBr + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure), Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sublimiert, ohne zu schmelzen (La C.; Cl., Co.). Leicht löslich in Wasser (La C.). — $C_9H_6NBr + HBr$. Krystalle (aus Eisessig). Sublimiert in Prismen bei ca. 190° (Cl., Co.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform (Cl., Co.). — Perbromid. Zinnoberrote Krystalle. F: 76° (unkorr.; Zers.) (Cl., T., *B.* **20**, 2873). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Sulfat. Nädelchen. F: 182—183° (unkorr.) (Cl., Co.). — $2C_9H_6NBr + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Prismen. Sintert bei 139°; F: 144—145° (Zers.) (Cl., Co.). — Nitrat. Prismen. F: 180° (unkorr.) (Cl., Co.). — $2C_9H_6NBr + AgNO_3$. Nadeln. F: 172—173° (Cl., Co.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (La C., *B.* **14**, 917; **15**, 1919 Anm.). — Pikrat $C_9H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 190° (unkorr.) (Cl., T.). — Oxalat. Prismen (aus Wasser). F: 107° (unkorr.) (Cl., T.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (La C., *B.* **14**, 917). Liefert bei der Einw. von Natronlauge und Luft oder besser Kaliumferricyanid 1-Methyl-3-brom-chinolon-(2) (Decker, *J. pr.* [2] **45**, 161; vgl. La C., *B.* **15**, 188). — Nitrat $C_{10}H_9BrN\cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 160° gelb; F: 207° (Zers.) (Decker, *B.* **38**, 1278). Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 1-Methyl-3-brom-5-nitro-chinoliniumnitrat. — $2C_{10}H_9BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystallkörner oder hellgelbes Pulver (La Coste, *B.* **15**, 189).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONBr = C_9H_6BrN(C_2H_5)\cdot OH$. — Bromid $C_{11}H_{11}BrN\cdot Br + 2C_2H_6O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 216° (unkorr.) (Claus, Tornier, *B.* **20**, 2873). Verwittert schnell an der Luft.

4-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-chinolin mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentabromid auf 120—130°, neben 3.4-Dibrom-chinolin (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 234). Aus 4-Amino-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und absol. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kupferbromür (CL., H., *J. pr.* [2] **50**, 238) oder in geringer Menge beim Diazotieren mit Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure (CL., FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 192). — Krystalle. F: 29—30° (CL., F.). Flüchtig mit Wasserdampf (CL., H.). Sehr leicht löslich in verd. Säuren (CL., H.). — Siedet bei 270° unter Zersetzung und geht dabei in 3.4-Dibrom-chinolin über (CL., H.). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° erhält man 4-Oxy-chinolin (CL., H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 265—270° (Zers.) (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 235).

5-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, neben 7-Brom-chinolin; zur Trennung der beiden Isomeren löst man in warmer verdünnter Salpetersäure; bei schnellem Abkühlen erhält man das Nitrat des 7-Brom-chinolins; zersetzt man die Mutterlauge mit Kalilauge und behandelt dann mit alkoh. Oxalsäure-Lösung, so erhält man das Oxalat des 5-Brom-chinolins (CLAUS, TORNIER, *B.* **20**, 2879; CL., VIS, *J. pr.* [2] **38**, 387; **40**, 384). Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin durch Erhitzen mit Kupferbromür (CL., V., *J. pr.* [2] **38**, 388; EDINGER, *B.* **41**, 942). Aus 5-Brom-6-amino-chinolin durch aufeinanderfolgendes Diazotieren, Reduzieren mit Zinnchlorür und Kochen mit Natriumacetat und Kupfersulfat (MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 249). — Nadeln. F: 52° (unkorr.) (CL., V., *J. pr.* [2] **40**, 384; ED.). Kp: 280° (unkorr.) (CL., V., *J. pr.* [2] **38**, 391). Flüchtig mit Wasserdampf (CL., V.). — Das Perbromid liefert beim Erhitzen auf 200° 3.5-Dibrom-chinolin und andere Produkte (CL., DECKER, *J. pr.* [2] **39**, 314). Beim Erhitzen von 5-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 130—140° entstehen 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) und wenig 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(6) (CL., WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 454). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält man 5-Brom-6-nitro-chinolin und 5-Brom-8-nitro-chinolin (CL., V., *J. pr.* [2] **38**, 392; vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 250; DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 550). — $C_9H_6NBr + HNO_3$. Krystalle. F: 185° (unkorr.; Zers.) (CL., V., *J. pr.* [2] **38**, 388, 391). Leicht löslich in Wasser. — **Oxalat.** Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (unkorr.) (CL., V., *J. pr.* [2] **40**, 385).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **38**, 391; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 751). F: 205° (unkorr.) (CL., V.).

6-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 558). — F: 24° (LA C., SORGER, *A.* **230**, 11), 18—19° (unkorr.) (CLAUS, TORNIER, *B.* **20**, 2874). Kp: 284° (LA C., S.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., T.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 160—170° erhält man Chinolin und andere Produkte (LA C.). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) 6-Brom-8-nitro-chinolin (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 527). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht 6-Brom-5-nitro-chinolin (LA COSTE, *B.* **15**, 1918). Gibt bei der Einw. von warmer Pyroschwefelsäure (LA C., *B.* **15**, 1910) oder beim Erhitzen mit 60% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 170—180° (CL., R., *J. pr.* [2] **49**, 530) 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) und 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8). Beim Erhitzen mit 30% SO_3 enthaltender Schwefelsäure auf 120—125° erhält man fast ausschließlich 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 460; vgl. a. CL., HERRMANN, *J. pr.* [2] **42**, 333). — $C_9H_6NBr + HCl + H_2O$. Nadeln (LA C.). F: 213° (unkorr.; Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (CL., T.). — $C_9H_6NBr + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 256° (unkorr.) (CL., T.). Färbt sich am Licht rot. — **Perbromid.** Unbeständige, orangerote Krystalle. F: 70° (Zers.) (CL., T.). Liefert beim Erhitzen auf 200° vorwiegend 3.6-Dibrom-chinolin (CL., T.; CL., WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 389; CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 112). — $C_9H_6NBr + H_2SO_4 + H_2O$. Täfelchen (aus Wasser). F: 176° (Zers.) (CL., T.). — $2C_9H_6NBr + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. F: 179° (unkorr.; Zers.) (CL., T.). Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_9H_6NBr + HNO_3$. Nadeln. F: 182° (CL., T.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (LA C.; CL., T.). — **Pikrat** $C_9H_6NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 216—217° (unkorr.) (CL., T.). — **Oxalat** $C_9H_6NBr + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 62° (CL., T.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. — **Chlorid** $C_{10}H_9BrN\cdot Cl$. Tafeln (aus Wasser). Beginnt bei 224° sich zu bräunen; F: 238° (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 525). — **Jodid** $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 278° (CL., R.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. — **Nitrat** $C_{10}H_9BrN\cdot NO_3$. Krystalle. Färbt sich bei 220° dunkel; F:

228° (Zers.) (DECKER, *B.* **38**, 1277). — $2C_{10}H_9BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300° (CL., R.).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONBr = C_9H_6BrN(C_2H_5) \cdot OH$. Das p-toluolsulfonsaure Salz liefert bei der Umsetzung mit dem entsprechenden Salz des 2.6-Dimethyl-chinolin-hydroxyäthylats in alkoh. Kalilauge das p-toluolsulfonsaure Salz des [1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-brom-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyds (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (BAEYER & Co., D. R. P. 170048; *Frdl.* **8**, 538; *C.* **1906** I, 1857; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). — Chlorid $C_{11}H_{11}BrN \cdot Cl$. Nadeln. F: 145° (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 526). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird allmählich rötlich. — Bromid $C_{11}H_{11}BrN \cdot Br$. Rötliche Nadeln. F: 230° (unkorr.) (CLAUS, TORNIER, *B.* **20**, 2876). — Jodid $C_{11}H_{11}BrN \cdot I$. Goldgelbe Nadeln. F: 194° (Zers.) (CL., R.). — p-Toluolsulfonsaures Salz. Hygroskopische, bräunliche Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B. & Co.).

7-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 7-Amino-chinolin durch Behandeln mit Kupferbromür (CLAUS, MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 177). Zur Bildung aus 3-Brom-anilin neben 5-Brom-chinolin vgl. dieses, S. 364. — Nadeln. F: 34° (unkorr.) (CL., VIS, *J. pr.* [2] **38**, 388). Kp: 290° (unkorr.) (CL., TORNIER, *B.* **20**, 2881). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 7-Brom-8-nitro-chinolin und geringe Mengen 7-Brom-x-nitro-chinolin (CL., V.). — $C_9H_6NBr + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 213° (Zers.) (CL., T.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Perbromid. Gelbe Krystalle. F: 106—107° (unkorr.; Zers.) (CL., T.). Liefert beim Erhitzen 3.7-Dibrom-chinolin (CL., WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 393; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483). — $C_9H_6NBr + HNO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 199° (Zers.) (CL., T.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (CL., T.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9BrN \cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 240° (unkorr.) (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **38**, 389).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONBr = C_9H_6BrN(C_2H_5) \cdot OH$. — Bromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (unkorr.) (CLAUS, TORNIER, *B.* **20**, 2881).

8-Brom-chinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (CLAUS, TORNIER, *B.* **20**, 2877). In geringer Menge aus Tetrahydrochinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom und Wasser (CL., GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 104). — Erstarrt nicht bei —10°; Kp: 302—304° (CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 151). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 8-Brom-5-nitro-chinolin (CL., H.; vgl. auch DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 550 Anm. 5, 555). — $C_9H_6NBr + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 166° (unkorr.; Zers.) (CL., T.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_6NBr + HBr + 2Br$. Leicht zersetzliche rote Prismen und Tafeln. Beginnt bei ca. 70° unter Zersetzung zu schmelzen (CL., WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 233). Liefert beim Erhitzen auf 200° 3.8-Dibrom-chinolin und andere Produkte (CL., W.). — $2C_9H_6NBr + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Krystalle. F: 168° (unkorr.; Zers.) (CL., T.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (CL., T.). F: 252° (CL., H.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötliche Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure) (CL., H.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (CL., H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9BrN \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 280—281° (Zers.) (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 152).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONBr = C_9H_6BrN(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{11}BrN \cdot I$. Gelblichgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.) (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 153).

6-Chlor-3-brom-chinolin C_9H_5NClBr, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 239; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483. — *B.* Aus dem Perbromid des 6-Chlor-chinolins durch Erhitzen auf 180—190° (CL., SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (CL., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (CL., SCH.). — $C_9H_5NClBr + HCl$. Nadeln. F: 168° (CL., SCH.). Zersetzt sich an der Luft und bei der Einw. von Wasser. — $2C_9H_5NClBr + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln oder orangerote Prismen (aus konz. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300° (CL., SCH.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONClBr = C_9H_5ClBrN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8ClBrN \cdot I$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 286—287° (Zers.) (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 358).

2-Chlor-6-brom-chinolin C_9H_5NClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-6-brom-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid (O. FISCHER, *B.* **35**, 3682). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

2.3-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-2-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid auf 120° (DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 50). — Prismen (aus Alkohol). F: 97°. Sublimiert unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak-Lösung oder Salzsäure 3-Brom-2-oxy-chinolin.

2.5-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-2-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid auf 100° (WELTER, *J. pr.* [2] **43**, 503). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.6-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Brom-2-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid auf 100° (WELTER, *J. pr.* [2] **43**, 499). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol.

2.7-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 7-Brom-2-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid auf 130—140° (WELTER, *J. pr.* [2] **43**, 501). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 134° (unkorr.). Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 200° entsteht 7-Brom-2-oxy-chinolin. Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 100° 2.7-Dibrom-5(oder 8)-nitro-chinolin.

3.4-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-chinolin bei der Einw. von Phosphorpentabromid, neben 4-Brom-chinolin (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 234). Aus 4-Brom-chinolin beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen (CL., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 3.4-Dioxy-chinolin.

3.5-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 239; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483; CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 117. — *B.* Aus 5-Brom-chinolin-perbromid durch Erhitzen auf 200° (CLAUS, DECKER, *J. pr.* [2] **39**, 314). Aus 3-Brom-5-amino-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure und nachfolgendes Behandeln mit warmer Kupferbromür-Lösung (CL., D., *J. pr.* [2] **39**, 312; CL., WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 391). Aus diazotiertem 3.5-Dibrom-6-amino-chinolin durch Verkochen (CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86° (unkorr.) (CL., W.). Sublimierbar (CL., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser (CL., D.; CL., W.). — $C_9H_5NBr_2+HCl$. Tafeln. Rhombisch bipyramidal (CL., D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 752). F: 183° (unkorr.) (CL., W.). — Nitrat. Tafeln. F: 147° (unkorr.) (CL., W.). — $2C_9H_5NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Salzsäure) (CL., D.; CL., W.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 253° (Zers.) (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 392). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbe Tafeln.

3.6-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483; CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 112. — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Chinolinhydrochlorid und Brom in konzentrierter wäßriger Lösung im Rohr auf 180°, neben 3-Brom-chinolin und anderen Produkten (LA COSTE, *B.* **14**, 915). Aus 3-Brom-chinolin beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 120—130° oder beim Kochen mit Brom in Eisessig, neben 3.6.8-Tribrom-chinolin (Hauptprodukt) und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (?) (CL., WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 240, 247). Aus 6-Brom-chinolin-perbromid beim Erhitzen auf 200° (CL., TORNIER, *B.* **20**, 2877; CL., WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 389; CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 112). Aus diazotiertem 3-Brom-6-amino-chinolin durch Kochen mit Kupferbromür-Lösung (CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 112). Aus Chinolin-sulfonsäure-(6) durch Einw. von 2 Mol Brom in kalter wäßriger Lösung (CL., KÜTTNER, *B.* **19**, 2884). — Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus verd. Salzsäure oder Essigsäure). F: 130° (unkorr.) (CL., W., *J. pr.* [2] **40**, 389). Sublimierbar (CL., K.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CL., W.). — Liefert bei

der Oxydation mit Permanganat 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., K.). — Hydrochlorid. Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 185° (CL., W.). — Nitrat. Nadeln und Prismen. F: 158° (CL., W.). — $2C_9H_5NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Hellgelber, metallisch glänzender Niederschlag (aus konz. Salzsäure), Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt und zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 300°; unlöslich in Äther (LA COSTE; CL., W.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8Br_2N\cdot I$. Rote Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (LA COSTE, *B.* **15**, 191; CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 390). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (LA C.). Einwirkung von Natronlauge: LA C.; DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 170. — $2C_{10}H_8Br_2N\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbliches Pulver (LA C.).

3.7-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483. — *B.* Durch Erhitzen von 7-Brom-chinolin-perbromid (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 393). — Prismen (aus Äther oder Chloroform). F: 126—127° (unkorr.) (CL., W.). Sublimierbar (CL., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CL., W.). — Nitrat. Prismen. F: 178° (CL., W.). — $2C_9H_5NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Fleischfarbenes Krystallpulver oder hellorangefarbene Prismen. Zerfällt oberhalb 310° (CL., W.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8Br_2N\cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 271° (unkorr.) (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 394). Sehr schwer löslich in Alkohol.

3.8-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483. — *B.* Aus 8-Brom-chinolin-perbromid durch Erhitzen auf 200° (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 233). Aus diazotiertem 3-Brom-8-amino-chinolin durch Kochen mit Kupferbromür-Lösung (CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 159). Aus (nicht näher beschriebenem) 8-Nitro-chinolin-perbromid durch Erhitzen auf 200° (CL., W., *J. pr.* [2] **42**, 237). — Nadeln (aus Alkohol, verd. Salzsäure oder verd. Essigsäure). F: 101—102° (unkorr.) (CL., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (CL., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CL., W.). Unzersetzt sublimierbar (CL., W.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 3.8-Dibrom-5-nitro-chinolin (CL., W.). — Hydrochlorid. Prismen. F: 141—142° (unkorr.); wird durch Wasser und Alkohol zersetzt; verwittert an der Luft (CL., W.). — Sulfat. Krystalle. F: 206°; zersetzt sich allmählich an der Luft (CL., W.). — Dichromat. Rote Krystalle. F: 158° (Zers.); schwer löslich (CL., W.). — $2C_9H_5NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Tafeln und Prismen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 280°; ziemlich schwer löslich (CL., W.).

5.6-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Brom-6-amino-chinolin oder 6-Brom-5-amino-chinolin durch Verkochen mit Kupferbromür (MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 252). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Sublimierbar. — $2C_9H_5NBr_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle.

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 250° (MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 253).

5.7-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anilin durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 380). Aus diazotiertem 5.7-Dibrom-8-amino-chinolin durch Verkochen mit Alkohol (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 402). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 112° (CL., AMMELBURG, *J. pr.* [2] **50**, 29). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser (CL., G.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 5.7-Dibrom-8-nitro-chinolin (CL., A., *J. pr.* [2] **50**, 32). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 158° (CL., G.). — Hydrobromid. Nadeln. F: 288° (CL., A.). — Perbromid. Orangefarbene Tafeln oder Säulen. F: ca. 215° (CL., A.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und bei der trocknen Destillation. Liefert beim Erhitzen mit Brom 3.5.7-Tribrom-chinolin. — Chloroplatinat. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 240° (CL., G.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid. Blaßgelbe Nadeln. Verfärbt sich bei ca. 145°; F: 236° (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **50**, 30). Leicht löslich in Wasser. — Jodid. Rote Blättchen (aus heißem Wasser bei langsamem Erkalten), hellgelbe Nädelchen (aus heißem Wasser bei schnellem Erkalten). F: 287°. — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 249° (Zers.).

5.8-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dibrom-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (METZGER, *B.* **17**, 187). Aus diazotiertem 8-Brom-5-amino-chinolin (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 156) sowie aus diazotiertem 5-Brom-8-amino-chinolin (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 406) durch Einw. von Kupferbromür-Lösung.

Aus 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen mit Kaliumbromid über 300° (CL., VIS, *J. pr.* [2] **40**, 384 Anm. 1). — Nadeln. F: 127—128° (unkorr.) (CL., GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 376; M.). Sublimierbar (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (M.). Flüchtig mit Wasserdampf (M.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., G.). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure erhält man 5.8-Dibrom-6-nitro-chinolin (CL., G.; CL., WOLF, *J. pr.* [2] **51**, 491). — Hydrochlorid. Blätter. F: 190—192° (CL., G.). Wird durch Wasser zersetzt. — Perbromid. Rote Krystalle. Liefert beim Erhitzen auf 200—240° 3.5.8-Tribrom-chinolin (CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 335; CL., WOLF, *J. pr.* [2] **51**, 493). — $2C_9H_5NBr_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangerotes Pulver (M.). — $2C_9H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Nädelchen (aus alkoh. Salzsäure) (M.; CL., G.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8Br_2N\cdot I$. Rote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 166° (DECKER, *B.* **38**, 1154).

6.8-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-anilin mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **15**, 559) oder Pikrinsäure (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 378). Durch Kochen von 2.4-Dibrom-acetanilid mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure (DECKER, *B.* **38**, 1153). Aus diazotiertem 6.8-Dibrom-5-amino-chinolin durch Verkochen mit Alkohol (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 409). In geringer Menge aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom und Wasser (CL., GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (unkorr.) (CL., GÜ.; D.). Sublimierbar (LA C.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 6.8-Dibrom-5-nitro-chinolin (CL., GEI.; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 478). Beim Kochen mit Brom in Chloroform erhält man 3.6.8-Tribrom-chinolin (CL., C., *J. pr.* [2] **51**, 484). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 202°; wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (CL., C.). — $2C_9H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 289° (CL., C.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9ONBr_2 = C_9H_5Br_2N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8Br_2N\cdot I$. Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 178° (DECKER, *B.* **38**, 1153).

7.8-Dibrom-chinolin $C_9H_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 7-Brom-8-amino-chinolin durch Einw. von Kupferbromür (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **40**, 383). Aus 7-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen mit Kaliumbromid im Rohr über 300° (CL., V.). — Nadeln. F: 112° (unkorr.).

7.x-Dibrom-chinolin $C_9H_5Br_2N$. *B.* Aus Chinolin-sulfonsäure-(7) durch Erwärmen mit Brom in wäßr. Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 264). — Nadeln. F: 255° (unkorr.). Sublimiert unzersetzt.

2.6.8-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-6.8-dibrom-chinolon-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 120—130° (DECKER, *B.* **38**, 1153). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol.

3.5.6-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.5-Dibrom-6-amino-chinolin durch Verkochen mit Kupferbromür (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 117). Aus 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Erwärmen mit Brom (CL., REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 538). — Nadeln (aus Alkohol, Äther, Chloroform oder Benzol). F: 149°.

3.5.7-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483. — *B.* Aus 5.7-Dibrom-chinolin-perbromid durch Erhitzen mit Brom im Rohr auf 200° (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **50**, 31). — Nadeln (durch Sublimation). F: 125—126°. — Chloroplatinat. Gelbe Prismen (aus rauchender Salzsäure + Alkohol). Verkohlt oberhalb 300°.

3.5.8-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483; CL., WOLF, *J. pr.* [2] **51**, 493. — *B.* Aus 5.8-Dibrom-chinolin-perbromid durch Erhitzen auf 200—240° (CLAUS, HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 335). Aus Chinolin-sulfonsäure-(5) bei der Einw. von Brom (CL., *J. pr.* [2] **55**, 229). In geringer Menge aus 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom in wäßr. Lösung (CL., H., *J. pr.* [2] **42**, 339). — Nadeln (durch Sublimation). F: 168—168,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Einw. von Salpeterschwefelsäure: CL., H.; CL., W. — $2C_9H_4NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 300°; wird durch Wasser und Alkohol sofort gespalten (CL., H.).

3.6.8-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483. — *B.* Aus Tetrahydrochinolin bei der Einw. von Bromdampf (LJUBAWIN, *A.* **155**, 318; *Ж.* **18** II, 216; vgl. CLAUS, HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 334), von überschüssigem Brom in Chloroform (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 736) oder in warmem Eisessig (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 186; *C.* **1910** II, 93) und nachfolgendem Behandeln mit Wasser oder Alkohol. Aus N-Acetyl-tetrahydrochinolin bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser (KU.). Aus 3-Brom-chinolin beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 120—130° oder beim Kochen mit Brom in Eisessig, neben 3.6-Dibrom-chinolin und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **40**, 388; **42**, 239, 247; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483). Aus 6.8-Dibrom-chinolin durch Kochen mit Brom in Chloroform (CL., C.). Aus (nicht näher beschriebenem) 6.8-Dibrom-chinolin-perbromid durch Erhitzen auf ca. 185° (CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 328). Aus Chinolin-sulfonsäure-(6) (CL., KÜTTNER, *B.* **19**, 2885), Chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 331; CL., C., *J. pr.* [2] **51**, 484) und 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 462; CL., H., *J. pr.* [2] **42**, 333) bei der Einw. von Brom. Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom und Wasser (CL., GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 103). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig oder durch Sublimation). F: 169—169,5° (unkorr.) (CL., H.), 169—171° (KU.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (CL., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, leichter in Chloroform (CL., H.). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure je nach den Reaktionsbedingungen 3.6.8-Tribrom-5-nitro-chinolin oder 3.6.8.3'.6'.8'-Hexabrom-dichinolyl-(5.5') (?) (CL., W., *J. pr.* [2] **42**, 243; CL., C., *J. pr.* [2] **51**, 485). — $C_9H_4NBr_3 + HBr$. Grünliches Krystallpulver (aus Eisessig). F: 252—253° (KU.). — $2C_9H_4NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln oder Prismen. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (CL., W.).

5.6.8-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dibrom-5-amino-chinolin (CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 481), 5.8-Dibrom-6-amino-chinolin (CL., WOLF, *J. pr.* [2] **51**, 492) und (nicht näher beschriebenem) 5.6-Dibrom-8-amino-chinolin (CL., *J. pr.* [2] **53**, 30) durch Diazotieren und Kochen mit Kupferbromür-Lösung. — Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Chloroform oder durch Sublimation). F: 159°. — Das (nicht näher beschriebene) Perbromid liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200° 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (CL., C., *J. pr.* [2] **51**, 490). — $2C_9H_4NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Salzsäure). Beginnt bei 254° sich zu zersetzen (CL., C.).

5.7.8-Tribrom-chinolin $C_9H_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5.7-Dibrom-8-amino-chinolin durch Kochen mit Kupferbromür-Lösung (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **50**, 35). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 141°. — $2C_9H_4NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 280° (Zers.).

2.3.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-2-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid auf 120°, neben 2.3-Dibrom-chinolin (DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2.8.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* Aus 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 150° (DECKER, STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] **68**, 102). — Tafeln (aus Benzol). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 8.x-Dibrom-carbostyril.

2.x.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Brom-chinolin-sulfonsäure-(x) mit Brom in wäßr. Lösung (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 47). — Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 247—248° (unkorr.). Verwittert an der Luft. Sublimierbar.

7.x.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* Durch Erhitzen von Chinolin-sulfonsäure-(7) mit Brom in wäßr. Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 264). — Nadeln. F: 199°.

8.x.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* Aus x-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom in wäßr. Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 268). — Gelbe Prismen. F: 205° (unkorr.).

x.x.x-Tribrom-chinolin $C_9H_4Br_3N$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Schwefelbromür auf Chinolin (EDINGER, *B.* **29**, 2459; *J. pr.* [2] **54**, 356). — Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Sublimierbar.

3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin $C_9H_3NBr_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 488. — *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 5.6.8-Tribrom-chinolin-perbromid durch Erhitzen im Rohr auf 200° (CL., C., *J. pr.* [2] **51**, 490). Aus Chinolin-sulfonsäure-(5) und Chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Brom (CL., *J. pr.* [2] **55**, 229). Aus 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) und 6-Brom-chinolin-sulfon-

säure-(8) durch Einw. von Brom (Cl., Reinhard, *J. pr.* [2] **49**, 539). — Nadeln (durch Sublimation). F: 205° (Cl., R.; Cl., C.). Schwer löslich in Alkohol und Salzsäure (Cl., C.), unlöslich in Salpetersäure (Cl., R.).

x.x.x.x - Tetrabrom - chinolin $C_9H_3Br_4N$ **vom Schmelzpunkt 119°.** *B.* Bei der Einw. von Brom auf Chinolin in Schwefelkohlenstoff und nachfolgendem Eindampfen der Lösung (Claus, Istel, *B.* **15**, 820). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (unkorr.). Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol x.x-Dibrom-tetrahydrochinolin vom Schmelzpunkt 65—66°. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure erhält man eine bei etwa 264—266° sublimierende Verbindung.

x.x.x.x - Tetrabrom - chinolin $C_9H_3Br_4N$ **vom Schmelzpunkt 207°.** *B.* Durch Erhitzen von Chinolin mit Brom und Wasser auf 150° (Ljubawin, Ж. **18**, 434). — Fasern. F: 207°.

x.x.x.x.x.x-Hexabrom-chinolin C_9HBr_6N. *B.* Beim Erhitzen von Chinolsäure (Syst. No. 3257) mit Brom und Wasser zuerst auf 100°, dann auf 180° (Weidel, *A.* **173**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—90°.

2-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und geringen Mengen roten Phosphors auf 140—150° und Behandeln des entstandenen Hydrojodids mit Wasser (Friedlaender, Weinberg, *B.* **18**, 1531). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 52—53°. Zersetzt sich beim Destillieren. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Nadeln.

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_9IN\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (Roser, *A.* **282**, 376). Gelbe Nädelchen. F: 211—212°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 1-Methyl-chinolon-(2). Bei Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das Hydrojodid des N-Methyl-α-chinolon-imids; analoge Reaktionen finden mit Anilin und mit Phenylhydrazin statt. Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° erhält man anscheinend eine additionelle Verbindung des Jodids mit 2-Äthoxy-chinolin-jodmethylat $C_{10}H_9IN\cdot I + C_{10}H_9(O\cdot C_2H_5)N\cdot I$(?) [braune Nadeln (aus Alkohol); F: 80—82°; unlöslich in Wasser].

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}ONI = C_9H_6IN(C_2H_5)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{11}H_{11}IN\cdot I$. Braune Nädelchen (aus Alkohol). F: 220° (Roser, *A.* **282**, 378). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-chinolin durch Einw. von Kaliumjodid und Kupferpulver (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] **56**, 194). — Nadeln oder Prismen. F: 100°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft oberflächlich braun. — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich zwischen 160° und 185°.

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid.** Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 155° an dunkel, zersetzt sich bei 251° (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] **56**, 196).

5-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin durch Einw. von Kaliumjodid und Kupferpulver (Claus, Grau, *J. pr.* [2] **48**, 167). Durch Erhitzen von Chinolin mit Jod in konz. Schwefelsäure (Istrati, *C. r.* **127**, 521). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 100° (Cl., G.), 101—102° (I.). Sublimierbar (Cl., G.). Unlöslich in kaltem Wasser (Cl., G.). Flüchtig mit Wasserdampf (Cl., G.; I.). — Über ein Hydrochlorid und ein Dichromat vgl. Cl., G. — Chloroplatinat $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4$. Vgl. darüber I.; Cl., G.

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_9IN\cdot I$. Goldgelbe Nädelchen. F: 245° (Zers.) (Cl., Gr., *J. pr.* [2] **48**, 169). Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Wasser.

6-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Amino-chinolin durch Einw. von Kaliumjodid und Kupferpulver (Claus, Grau, *J. pr.* [2] **48**, 165). — Blätter (aus Wasser), Nadeln (durch Sublimation). F: 88° (Cl., G.), 91° (Ullmann, *A.* **332**, 80). Flüchtig mit Wasserdampf (Cl., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.

(CL., G.). — Liefert beim Erhitzen mit Kupfer auf ca. 220° Dichinolyl-(6.6') (U.). — Hydrochlorid. Gelbliche Prismen. F: 210° (CL., G.). Wird durch Wasser zersetzt. — Dichromat. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 160° und 175° (CL., G.). — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 265° (Zers.) (CL., G.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9IN\cdot I$. Gelbe Nadeln und Säulen (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 300° (CLAUS, GRAU, *J. pr.* [2] **48**, 166).

8-Jod-chinolin C_9H_6NI, s. nebenstehende Formel. Die von CLAUS, GRAU (*J. pr.* [2] **48**, 161) als 8-Jod-chinolin beschriebene Verbindung ist von HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER (*A.* **396** [1913], 53, 62) als 5-Chlor-8-jod-chinolin erkannt worden; 8-Jod-chinolin schmilzt nach H., F., SCH. bei 36°.

x-Jod-chinolin C_9H_6IN. *B.* Durch Erhitzen von Chinolin mit Jod, Quecksilberoxyd und konz. Kaliumjodid-Lösung im Rohr auf 160—170° oder mit Jod, Jodsäure und konz. Kaliumjodid-Lösung auf 240° (LA COSTE, *B.* **18**, 781). — Monokline Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 62—63°. Sublimierbar. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation. Flüchtig mit Wasserdampf. D (fest): 1,933. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Wasser. — Über eine labile Modifikation vgl. LA C. — $C_9H_6NI + HCl + 0,5H_2O$(?). Hellgelbe Nadeln. Sublimiert unterhalb 100°. Schwer löslich. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_9H_6NI + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_9IN\cdot Cl$. Monokline, gelbe Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser) (LA COSTE, *B.* **18**, 784). Über eine labile rhombische(?) Modifikation vgl. LA C. — Jodid $C_{10}H_9IN\cdot I$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_9IN\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5.7-Dijod-chinolin $C_9H_5NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dijod-anilin durch Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (unkorr.). Sublimierbar.

x.x-Dijod-chinolin $C_9H_5I_2N$. *B.* Durch Erhitzen von Chinolin mit Jod in konz. Schwefelsäure (ISTRATI, *C. r.* **127**, 521). — F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

x.x.x-Trijod-chinolin $C_9H_4I_3N$. *B.* Durch Erhitzen von Chinolinsulfat mit Jod in rauchender Schwefelsäure (50% SO_3-Gehalt) (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2887). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol), gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 189°. Sublimiert bei 290°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure x.x-Dijod-x-nitro-chinolin. — $C_9H_4NI_3 + 2HCl$(?). Goldgelbe Krystalle. Gibt an der Luft Salzsäure ab. Wird durch Alkohol zersetzt. — $C_9H_4NI_3 + H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. — $2C_9H_4NI_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle.

5-Nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 8-Nitro-chinolin bei der Einw. von 1 Mol rauchender Salpetersäure in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin unter Kühlung (KOENIGS, *B.* **12**, 449; CLAUS, KRAMER, *B.* **18**, 1243; NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3655; DUFTON, *Soc.* **61**, 783; CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 390; MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 473); man trennt die Isomeren durch Umkrystallisieren aus verd. Salpetersäure (DUFTON) oder durch Überführen der 5-Nitro-Verbindung in das Jodmethylat (S. 372) (DECKER, *B.* **38**, 1154; vgl. auch DECKER, *B.* **38**, 1277). Neben 7-Nitro-chinolin beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 706; DECKER, *J. pr.* [2] **63**, 573; vgl. M. *J. pr.* [2] **77**, 472). Durch Erhitzen von 5-Nitro-chinolin-carbonsäure-(4) mit Silberpulver (KOENIGS, LOSSOW, *B.* **32**, 718) oder von 5-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (BESTHORN, IBELE, *B.* **39**, 2333). — Nadeln + aq (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 72°; sublimierbar; schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in heißem Alkohol (CL., KR.). — Bei der Behandlung von 5-Nitro-chinolin mit Chlorkalk in Gegenwart von Borsäure in der Kälte und nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge bildet sich 5-Nitro-2-oxy-chinolin (CL., S., *J. pr.* [2] **53**, 392). Bei der Elektrolyse der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 5-Amino-8-oxy-chinolin (GATTERMANN, *B.* **27**, 1939; BAYER & Co., D.R.P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). Die Einw. von Zinnchlorür (DUFTON; CL., S.) oder von Eisen (CL., S.) und Salzsäure führt

zu 5-Amino-chinolin. Das (nicht näher beschriebene) Perbromid des 5-Nitro-chinolin-hydrobromids geht beim Erhitzen auf 180—200° in 3-Brom-5-nitro-chinolin über (CL., S.). 5-Nitro-chinolin liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid 5.7-Dinitro-chinolin (KAUFMANN, HÜSSY, *B.* **41**, 1738; vgl. CL., HARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 198). Reagiert mit Dimethylsulfat bei 80° unter Bildung des quaternären Salzes, während 8-Nitro-chinolin hierbei unverändert bleibt (DECKER, *B.* **38**, 1154). — Hydrochlorid. Platten. F: 214° (Zers.) (DECKER, *J. pr.* [2] **63**, 575). — $C_9H_6O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) vom Schmelzpunkt 191° (KAUF., H.). Wurde von CL., KR. in krystallwasserhaltigen Tafeln erhalten, die bei 75—80° schmelzen und nach dem Erstarren erneut bei 170° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in verd. Salpetersäure (DUFTON; CL., S.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Nitro-chinolin und Methyljodid beim Erhitzen auf 80—85° im Rohr (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 391) oder beim Erwärmen von 5-Nitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 80° und nachfolgenden Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (DECKER, *B.* **38**, 1154). Ein Gemisch der Nitrate der 5-Nitro- und der 8-Nitro-Verbindung erhält man durch 24-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N-Methyl-chinoliniumnitrat (D., *B.* **38**, 1276). — Das Jodid zerfällt beim Erhitzen auf 230° in 5-Nitro-chinolin und Methyljodid (D., *B.* **38**, 1154); erwärmt man es mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge, so erhält man 1-Methyl-5-nitro-chinolon-(2) (D., *J. pr.* [2] **45**, 174). — Jodid $C_{10}H_9O_2N_2\cdot I$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser). F: 215° (Zers.) (CL., S.). — Nitrat $C_{10}H_9O_2N_2\cdot NO_3$. Nadeln. F: 202—205° (Zers.) (D., *B.* **38**, 1277).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus 5-Nitro-chinolin und Äthyljodid bei 100° im Rohr (DECKER, *J. pr.* [2] **63**, 575). Granatrote Prismen (aus Wasser). Gibt bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumferricyanid-Lösung 1-Äthyl-5-nitro-chinolon-(2) (Syst. No. 3184) (D., *J. pr.* [2] **45**, 176; **63**, 575).

6-Nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **16**, 669) oder besser Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 705). Beim Erhitzen von Chinolsäure (Syst. No. 3257) (CLAUS, KRAMER, *B.* **18**, 1250; CL., VIS, *J. pr.* [2] **38**, 394). Durch Sublimation von 6-Nitro-chinolin-carbonsäure-(4)-hydrochlorid (STRACHE, *M.* **10**, 645). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 149—150° (LA C.; CL., VIS, *J. pr.* [2] **38**, 393), 153—154° (ST.). Schwer löslich in Äther und Ligroin, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol; leicht löslich in verd. Säuren (LA C.). — Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure bildet sich 6-Amino-chinolin (LA C.). Reduziert man mit Eisenpulver in Gegenwart von Calciumchlorid in siedendem 70%igem Alkohol, so erhält man neben 6-Amino-chinolin 6.6'-Azo-chinolin; mit Natriummethylat in der Siedehitze entsteht die Verbindung $C_{18}H_{10}ON_4$(?) (s. u.) (KN., *A.* **310**, 75, 84). Das Perbromid des 6-Nitro-chinolin-hydrobromids geht beim Erhitzen auf 170—180° in 3-Brom-6-nitro-chinolin über (CL., SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 109). Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° 5.6-Dinitro-chinolin und 6.8-Dinitro-chinolin; beim Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid und konz. Salpetersäure entsteht nur 6.8-Dinitro-chinolin (KAUFMANN, DECKER, *B.* **39**, 3649; KAUF., HÜSSY, *B.* **41**, 1737). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° 1-Methyl-6-nitro-chinoliniumjodid (LA C.). — $C_9H_6O_2N_2 + HBr$. Krystalle. F: ca. 245°. Fast unlöslich in Chloroform (CL., SCH.). — $C_9H_6O_2N_2 + HBr + 2Br$. Gelbrote Krystalle (CL., SCH.). — $2C_9H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (LA C.).

Verbindung $C_{18}H_{10}ON_4$(?). *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf 6-Nitro-chinolin in siedendem Methanol (KNUEPPEL, *A.* **310**, 85). — Gelbe Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Toluol und Xylol; unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in verd. Schwefelsäure. — Aus der schwefelsauren Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure oder Natriumchlorid ein schweres rotes Pulver aus, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Verbindung $C_{18}H_{10}N_4$(?). *B.* Man destilliert die Verbindung $C_{18}H_{10}ON_4$(?) mit Eisenpulver im Wasserstoffstrom (KNUEPPEL, *A.* **310**, 86). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt noch nicht bei 280°. Löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure.

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus 6-Nitro-chinolin und Methyljodid im Rohr bei 100° (LA COSTE, *B.* **16**, 670). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol.

7-Nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Pikrinsäure (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 3095; CL., MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 170) oder besser Arsensäure, neben 5-Nitro-chinolin (KNUEPPEL, *B.* **29**, 706;

vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **63**, 573, 576; MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 472). — Sublimierbare Plättchen oder Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 132—133° (CL., M.). Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform (CL., M.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhält man 7-Amino-chinolin (CL., ST.). Liefert bei 6-stdg. Kochen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure 5.7-Dinitro-chinolin und 7.8-Dinitro-chinolin (KAUFMANN, D., *B.* **39**, 3650; vgl. KAUF., HÜSSY, *B.* **41**, 1740, 1742). Mit Methyljodid im Rohr bei 80—100° entsteht 1-Methyl-7-nitro-chinoliniumjodid (CL., M.). — $C_9H_6O_2N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 225° (unkorr.; Zers.); wird durch Wasser gespalten (CL., ST.). — $2C_9H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (CL., ST.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 7-Nitro-chinolin und Methyljodid im Rohr bei 80—100° (CLAUS, MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 172). — Das Jodid liefert beim Erwärmen mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1-Methyl-7-nitro-chinolon-(2) (DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 88). — Chlorid. Hellgelbe Krystalle. F: 212—213° (Zers.) (CL., M.). — Jodid $C_{10}H_9O_2N_2 \cdot I$. Dunkelrote Säulen oder Tafeln (aus Wasser). F: 231° bis 233° (Zers.) (CL., M.). — Nitrat. Hellgelbe Prismen. F: 170° (Zers.) (CL., M.).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{11}O_2N_2 \cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 7-Nitro-chinolin und Äthyljodid auf 100—120° (CLAUS, MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 173; DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 88). Rubinrote Nadeln (aus Alkohol) (D.). F: 220° (Zers.) (CL., M.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 7,93 Tle. (D.).

8-Nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von Chinolin (s. oben bei 5-Nitro-chinolin). Entsteht ferner beim Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **16**, 673) oder besser Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 705). Durch Erhitzen von 8-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (BESTHORN, IBELE, *B.* **39**, 2333). Beim Erhitzen von Chinolin-sulfonsäure-(8) mit rauchender Salpetersäure auf 160° im Rohr (CLAUS, KÜTTNER, *B.* **19**, 2886). Aus 3-Nitro-2-methoxy-zimtaldehyd und alkoh. Ammoniak im Rohr bei 130—140° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1716). — Spieße (aus Alkohol); monokline Prismen (FRIEDLAENDER, *Z. Kr.* **6**, 593). F: 91—92° (v. M., KI.), 88—89° (KOENIGS, *B.* **14**, 99 Anm. 4). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, leicht in Benzol (KOE., *B.* **12**, 450). Leicht löslich in verd. Säuren unter Bildung von leicht hydrolysierbaren Salzen (CL., KRAMER, *B.* **18**, 1245). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., KR.). Bei der Elektrolyse der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 8-Amino-5-oxy-chinolin (GATTERMANN, *B.* **27**, 1940). Die Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 8-Amino-chinolin, 5-Chlor-8-amino-chinolin und Py(3?)-Chlor-8-amino-chinolin (F: 85°) (DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 151; vgl. CL., KR.; HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396** [1913], 54). Mit Eisenpulver und Salzsäure erhält man 8-Amino-chinolin (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 399; vgl. D., *R.* **48** [1929], 147). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr bei 130° bis 135° 5.7-Dibrom-8-nitro-chinolin (KUNCKELL, *C.* **1910** II, 94). Das (nicht näher beschriebene) Perbromid des 8-Nitro-chinolin-hydrobromids geht beim Erhitzen auf 200° in 3.8-Dibrom-chinolin über (CL., WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 237; vgl. CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 483). Bei 20-stündigem Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man 6.8-Dinitro-chinolin (KAUFMANN, DECKER, *B.* **39**, 3651). 8-Nitro-chinolin liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 160° 1-Methyl-8-nitro-chinoliniummethylsulfat (DE., *B.* **36**, 261; **38**, 1149). — $2C_9H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (KOENIGS, *B.* **12**, 450), Prismen (v. M., KI.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Methylsulfat entsteht beim Erhitzen von 8-Nitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 160° (DECKER, *B.* **36**, 261; *B.* **38**, 1149). Das Nitrat erhält man neben 1-Methyl-5-nitro-chinoliniumnitrat bei 24-stündiger Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 1-Methyl-chinoliniumnitrat (D., *B.* **38**, 1276). — Das Jodid zerfällt beim Erhitzen in 8-Nitro-chinolin und Methyljodid (D., *B.* **36**, 261; **38**, 1149). — Jodid $C_{10}H_9O_2N_2 \cdot I$. Würfel (D., *B.* **38**, 1149). — Nitrat $C_{10}H_9O_2N_2 \cdot NO_3$. Hellgelbe, hygroskopische Nadeln. F: 160—170° (Zers.); löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (D., *B.* **38**, 1276). — Dichromat. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 130° dunkel und explodiert bei höherer Temperatur (D., *B.* **38**, 1149). — Methylsulfat. Hygroskopische Krystalle von bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser (D., *B.* **38**, 1149). — Pikrat $C_{10}H_9O_2N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 176°; unlöslich in Äther und Benzol (D., *B.* **38**, 1149).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Äthylsulfat entsteht durch Erhitzen von 8-Nitro-chinolin mit Diäthylsulfat auf 160° (DECKER, *B.* **38**, 1150). — Das Äthylsulfat liefert beim Behandeln mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Äthyl-8-nitro-chinolon-(2). — Jodid. Orangerote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-carbostyril mit Phosphorpentachlorid auf 200° (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 395). — Gelbgrüne Nadeln (aus Äther). F: 130°. Leicht löslich in Äther.

3-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer bei 107° schmelzenden Verbindung beim Eintragen von salpetersaurem 3-Chlor-chinolin in ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure (EDINGER, LUBBERGER, *J. pr.* [2] **54**, 351). — Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 127° (E., L.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,13) im Rohr auf 215—220° entsteht eine Säure $C_6H_4O_2NCl$ vom Schmelzpunkt ca. 235° (E., L.; vgl. v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3834 Anm. 1). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 95° (E., L.).

3-Chlor-5-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-chlor-5-nitro-chinoliniumhydroxyd bezw. 1-Methyl-3-chlor-5-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9O_3N_2Cl$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die des Jodids der Formel I. — *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf das (nicht näher beschriebene) 1-Methyl-3-chlor-5-nitro-chinoliniumjodid (DECKER, *B.* **36**, 1207). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 120° und 130°.

6-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-chinolin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat, neben wenig 6-Chlor-8-nitro-chinolin (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 359). Neben 6-Chlor-7-nitro-chinolin beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Pikrinsäure (CL., SCH., *J. pr.* [2] **49**, 362; vgl. FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 744). — Säulen (aus Alkohol). F: 129°; sublimierbar (CL., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure oder beim Kochen mit Jod, amorphem Phosphor und Wasser 6-Chlor-5-amino-chinolin (CL., SCH.). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100—110° entsteht 1-Methyl-6-chlor-5-nitro-chinoliniumjodid (CL., SCH.). — Hydrochlorid. Hellgelbe Prismen. F: 215° (Zers.) (CL., SCH.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_9H_5O_2N_2Cl+HNO_3$. Blättchen. F: 194° Zers. (CL., SCH.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — Sulfat. Blättchen. F: 227—228° (CL., SCH.). — $2C_9H_5O_2N_2Cl+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Nadeln oder Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 320° (CL., SCH.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_9H_5ClN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 6-Chlor-5-nitro-chinolin mit Methyljodid auf 100—110° (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 361). — Chlorid. Hellgelbe Prismen oder Platten. F: 178° (Zers.). — Jodid $C_{10}H_8O_2ClN_2\cdot I$. Rubinrote Säulen. F: 243°. Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Wasser. — $2C_{10}H_8O_2ClN_2\cdot Cl+PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Salzsäure).

8-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-8-oxy-chinolin und Phosphorpentachlorid bei 230° (VIS, *J. pr.* [2] **45**, 540). Beim Nitrieren von 8-Chlor-chinolin (CLAUS, SCHÖLLER, *J. pr.* [2] **48**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (V.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, unlöslich in kaltem Alkohol und in Wasser (CL., SCH.). — Bei der Einw. von Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure entsteht 8-Chlor-5-amino-chinolin (CL., SCH.). — $2C_9H_5O_2N_2Cl+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 260° (Zers.) (CL., SCH.).

6-Chlor-7-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 744. — *B.* Neben 6-Chlor-5-nitro-chinolin beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Pikrinsäure (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 362). — F: 160—161° (CL., SCH.).

2-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) und Phosphorpentachlorid (DECKER, STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] **68**, 101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 8-Nitro-2-oxy-chinolin.

5-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396** [1913], 63; FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 749. — *B.* Beim Eintragen von 5-Chlor-chinolin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäuremonohydrat unter Kühlung und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 275; vgl. LA COSTE, BODEWIG, *B.* **17**, 927; LA C., *B.* **18**, 2941). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Sublimierbar;

F: 138° (Cl., K.), 136° (H., Fr., Sch.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser; sehr schwer löslich in verdünnten, leicht in konzentrierten Säuren (Cl., K.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 5-Chlor-8-amino-chinolin (H., Fr., Sch.; vgl. Cl., K.). — $2C_9H_5O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 290°. Wird durch Wasser hydrolysiert (Cl., K.).

6-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-anilin nach der Skraupschen Synthese (Claus, Schedler, *J. pr.* [2] **49**, 366; vgl. Cl., Stiebel, *B.* **20**, 1381). Bei tagelangem Kochen von 6-Chlor-chinolin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (Cl., Sch., *J. pr.* [2] **49**, 359, 367). — Nadeln. F: 158°; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser (Cl., Sch.). Bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 6-Chlor-8-amino-chinolin (Cl., Sch.). — $2C_9H_5O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 251°; wird schon durch verd. Salzsäure hydrolysiert (Cl., Sch.).

7-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Fourneau, Tréfouel, Tréfouel, Wancolle, *Bl.* [4] **47** [1930], 751. — *B.* Beim Stehenlassen von 7-Chlor-chinolin mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäuremonohydrat (La Coste, Bodewig, *B.* **17**, 927; La C., *B.* **18**, 2941; Claus, Junghanns, *J. pr.* [2] **48**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (La C., B.). — Bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme entsteht 7-Chlor-8-amino-chinolin (Cl., J.). — $2C_9H_5O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Säulen. F: ca. 221° (Zers.). Wird schon durch verd. Salzsäure hydrolysiert (Cl., J.).

5.7-Dichlor-8-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dichlor-chinolin und rauchender Salpetersäure (Claus, Ammelburg, *J. pr.* [2] **51**, 418). — Tafeln (aus Alkohol). Prismen (aus Chloroform). F: 168,5°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; sehr schwer löslich in verdünnten, leicht in heißen konzentrierten Säuern. Verbindet sich weder mit Methyljodid noch mit Säuren unter Salzbildung. — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub und Essigsäure bei 100° 5.7-Dichlor-8-amino-chinolin. — $2C_9H_4O_2N_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 230° und schmilzt bei 255°. Wird schon durch Salzsäure von mittlerer Konzentration hydrolysiert.

2-Brom-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Brom-8-nitro-chinolin aus 2-Brom-chinolin und Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Claus, Pollitz, *J. pr.* [2] **41**, 44; vgl. Decker, *J. pr.* [2] **64**, 94). — Hellgelbe Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (unkorr.) (Cl., P.). — Liefert mit siedender konzentrierter Salzsäure 5-Nitro-2-oxy-chinolin (D.). Verbindet sich nicht mit Methyljodid (Cl., P.).

3-Brom-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Claus, Howitz, *J. pr.* [2] **50**, 239. — *B.* Als Hauptprodukt beim Eintragen von 3-Brom-chinolin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat unter Kühlung, neben 3-Brom-8-nitro-chinolin (Cl., Decker, *J. pr.* [2] **39**, 301; D., *B.* **38**, 1278). Aus dem (nicht näher beschriebenen) Perbromid des 5-Nitro-chinolin-hydrobromids beim Erhitzen auf 180—200° (Cl., Setzer, *J. pr.* [2] **53**, 392). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (Cl., D.). Siedet bei 320—330° unter geringer Zersetzung (Cl., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Wasser; leicht löslich in konz. Säuren; gibt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag vom Schmelzpunkt 185° (Cl., D.). — Bei der Einw. von Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 3-Brom-5-amino-chinolin (Cl., D.; vgl. Cl., Setzer, *J. pr.* [2] **53**, 413 Anm. 2). Liefert bei 3—4-stündigem Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130—140° 1-Methyl-3-brom-5-nitro-chinoliniumjodid (Cl., D.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 280—300°; wird durch Wasser hydrolysiert; Alkohol entzieht ihm das Platinchlorid (Cl., D.).

3-Brom-5-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-brom-5-nitro-chinoliniumhydroxyd bezw. 1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9O_3N_2Br$. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II (vgl. hierzu Kaufmann, Strübin, *B.* **44** [1911], 688), die der Salze der Formel I. — *B.* Das Nitrat entsteht bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 1-Methyl-3-brom-chinoliniumnitrat (Decker, *B.* **38**, 1278). Das Jodid entsteht bei 3—4-stündigem

Erhitzen von 3-Brom-5-nitro-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 130—140°; durch Umsetzung des Jodids mit der äquivalenten Menge verd. Ammoniak bei 0° erhält man die freie Base (CLAUS, D., *J. pr.* [2] **39**, 305, 307; D., *J. pr.* [2] **45**, 179; *B.* **36**, 1206). — Gelbe Nadeln. Färbt sich beim Aufbewahren am Licht und beim Erwärmen in Lösung dunkel (D., *J. pr.* [2] **45**, 180). Zersetzt sich bei ca. 115° (CL., D.). Schwer löslich in Äther und Benzol (D., *J. pr.* [2] **45**, 180). — Das Jodid zerfällt bei 170—180° teilweise unter Bildung von 3-Brom-5-nitro-chinolin (D., *B.* **38**, 1155). Bei der Einw. von Kaliumferricyanid in starker Natronlauge bei ca. 50° entsteht 1-Methyl-3-brom-5-nitro-chinolon-(2) (D., *J. pr.* [2] **45**, 181). Liefert beim Lösen in heißem Methanol 1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-methoxy-1.2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3113); mit vielen anderen Alkoholen entstehen analoge Verbindungen (CL., D.; D., *J. pr.* [2] **45**, 182). — Chlorid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot Cl$. Nadeln. Rhombisch (STUHLMANN, *Z. Kr.* **15**, 490). Zersetzt sich bei 204°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (CL., D.). — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot I$. Dunkelrote Blättchen (aus Wasser), Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 205—210° (Zers.); unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser mit orangegelber Farbe (CL., D.). — Nitrat. Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 159° (Zers.) (D., *B.* **38**, 1278). — $2C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Würfel (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 280° (CL., D.).

6-Brom-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 462. — *B.* Beim Eintragen von 6-Brom-chinolin in ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 1918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (unkorr.) (CL., Z.; CL., REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 526). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; leicht löslich in Äther und in siedendem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser (LA C.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., Z.). Die Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 6-Brom-5-amino-chinolin (LA C.). Bei 2—3-stdg. Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130—140° entsteht 1-Methyl-6-brom-5-nitro-chinoliniumjodid (CL., Z.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser (LA C.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Brom-5-nitro-chinolin und Methyljodid bei 130—140° (CLAUS, ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 463), das (nicht näher beschriebene) Nitrat durch Behandeln von 1-Methyl-6-brom-chinoliniumnitrat mit Salpeterschwefelsäure (DECKER, *B.* **38**, 1278). — Bei Behandlung des Jodids mit Ammoniak und Oxydation des Reaktionsprodukts mit alkalischer Kaliumferricyanid-Lösung erhält man 1-Methyl-6-brom-5-nitro-chinolon-(2) (D., *J. pr.* [2] **45**, 192; *B.* **38**, 1278). — Chlorid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot Cl$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 203° (CL., REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 527). — Jodid. Rote Nadeln. F: 265° (Zers.) (CL., Z.). — $2C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Salzsäure). F: 278—280° (Zers.) (CL., R.).

8-Brom-5-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 8-Brom-chinolin in ein Gemisch von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 153; vgl. DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 550 Anm. 5, 555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°; sublimierbar (CL., Ho.). — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure 8-Brom-5-amino-chinolin (CL., Ho.). Verbindet sich nicht mit Methyljodid (CL., Ho.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 272° (Zers.); wird durch Wasser hydrolysiert (CL., Ho.).

3-Brom-6-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Perbromids von 6-Nitro-chinolin-hydrobromid auf 170—180° (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 109). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Sublimierbar. — Bei der Einw. von Eisenpulver und Essigsäure entsteht 3-Brom-6-amino-chinolin. Liefert mit Methyljodid im Rohr bei 130° 1-Methyl-3-brom-6-nitro-chinoliniumjodid.

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot I$. Rote Nadeln und Säulen (aus Wasser). F: 235°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (CL., SCH.).

5-Brom-6-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute neben 5-Brom-8-nitro-chinolin beim Behandeln von 5-Brom-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **38**, 392; vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 250; DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 552). — Nadeln. F: 126° (unkorr.) (CL., V.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 220° (CL., V.).

8-Brom-6-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-8-amino-chinolin durch Diazotieren in Schwefelsäure-monohydrat und nachfolgendes Behandeln mit Kupferbromür (CLAUS, HARTMANN, *J. pr.* [2] **53**, 207). Aus 2-Brom-4-nitro-anilin nach der SKRAUPschen Synthese (CL., H.). — Blättchen. F: 164°.

2-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Brom-5-nitro-chinolin aus 2-Brom-chinolin und Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 44; vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 94). — Prismen oder Tafeln. F: 146° (unkorr.) (CL., P.). — Liefert mit siedender konz. Salzsäure 8-Nitro-2-oxy-chinolin (CL., P.; D.).

3-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute neben 3-Brom-5-nitro-chinolin beim Eintragen von 3-Brom-chinolin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat unter Kühlung (CLAUS, DECKER, *J. pr.* [2] **39**, 301; CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 157; D., *B.* **38**, 1278). — Rhombische Prismen (aus Äther + Alkohol) (CL., D.; STUHLMANN, *Z. Kr.* **15**, 489). F: 124° (unkorr.) (CL., D.). Die Salze sind unbeständig (CL., D.). — Gibt bei Behandlung mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 3-Brom-8-amino-chinolin (CL., H.). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 160° und nachfolgenden Umsetzen des wasserlöslichen Teils des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid 1-Methyl-3-brom-8-nitro-chinoliniumjodid (D., *B.* **38**, 1152). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Wird durch Wasser oder Alkohol zerlegt (CL., D.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei etwa 145° unter Abspaltung von Methyljodid (D., *B.* **38**, 1152). Bei der Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung entsteht 1-Methyl-3-brom-8-nitro-chinolon-(2).

5-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt neben 5-Brom-6-nitro-chinolin beim Behandeln von 5-Brom-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **38**, 392; vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 250; DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 550). — Nadeln. F: 146° (unkorr.) (CL., V.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 255° (unkorr.) (CL., V.).

6-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3—4-tägiges Kochen von 6-Brom-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,52) (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 527). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Ist schwerer löslich als 6-Brom-5-nitro-chinolin. — Gibt bei Behandlung mit Kaliumpermanganat-Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.3). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 6-Brom-8-amino-chinolin. Verbindet sich nicht mit Methyljodid beim Erhitzen auf 150°. — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Salzsäure). F: 265—268°. Wird schon durch verd. Salzsäure hydrolysiert.

7-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen 7-Brom-x-nitro-chinolin beim Eintragen von 7-Brom-chinolin in ein Gemisch von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **38**, 389). — Säulen (aus Äther). Monoklin prismatisch (CL., V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 752). F: 192° (unkorr.). — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Alkohol 7-Brom-8-amino-chinolin. Verbindet sich weder mit Säuren noch mit Methyljodid. — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Säulen. Zersetzt sich bei 240°.

7-Brom-x-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN$. *B.* s. bei 7-Brom-8-nitro-chinolin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (unkorr.) (CL., V., *J. pr.* [2] **38**, 391). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

3.8-Dibrom-5-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.8-Dibrom-chinolin und Salpeterschwefelsäure (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 236). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform. Leicht löslich in konz. Mineralsäuren; krystallisiert aus dieser Lösung wieder unverändert aus. — Chloroplatinat. Prismen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 280°.

6.8-Dibrom-5-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von rauchender Salpetersäure in die abgekühlte Lösung von 6.8-Dibrom-chinolin in konz. Schwefelsäure (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 378; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°; sublimiert unzersetzt (CL., CA.). — Mit Zinnchlorür in siedender Salzsäure entsteht 6.8-Dibrom-5-amino-chinolin (CL., CA.). — $2C_9H_4O_2N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 281° (CL., CA.).

5.8-Dibrom-6-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 5.8-Dibrom-chinolin mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 376; CL., WOLF, *J. pr.* [2] **51**, 491). — Nadeln. F: 155° (unkorr.); schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Chloroform (CL., G.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 5.8-Dibrom-6-amino-chinolin (CL., G.; CL., W.). — Die Salze zerfallen an der Luft, schneller in Gegenwart von Wasser. — Hydrochlorid. F: 228° (unkorr.) (CL., G.). — $2C_9H_4O_2N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (CL., G.).

5.7-Dibrom-8-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.7-Dibrom-chinolin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und Schwefelsäure auf dem Wasserbad (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **50**, 32). Aus 8-Nitro-chinolin beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 130—135° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 221; *C.* **1910 II**, 94). — Prismen und Platten (aus Alkohol). F: 198° (CL., A.), 180° (K.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (K.). — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (CL., A.) oder von alkoh. Ammoniak bei 230° (K.) 5.7-Dibrom-8-amino-chinolin. Verbindet sich nicht mit Methyljodid (CL., A.). — $2C_9H_4O_2N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. F: 265° (K.), 291° (Zers.) (CL., A.). Wird schon durch verd. Salzsäure hydrolysiert (CL., A.).

2.7-Dibrom-5(oder 8)-nitro-chinolin $C_9H_4O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_9H_4Br_2N$. *B.* Aus 2.7-Dibrom-chinolin und Salpeterschwefelsäure bei 100° (WELTER, *J. pr.* [2] **43**, 502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in Äther, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Chloroform; leicht löslich in konz. Mineralsäuren.

3.6.8-Tribrom-5-nitro-chinolin $C_9H_3O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6.8-Tribrom-chinolin, rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 243; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 486). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform). F: 215° bis 216°; leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Mineralsäuren (CL., W.). — Mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure entsteht 3.6.8-Tribrom-5-amino-chinolin (CL., W.). Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 3.6.8.3'.6'.8'-Hexabrom-dichinolyl-(5.5')(?) (CL., CA.).

x.x-Dijod-8-nitro-chinolin vom Schmelzpunkt 206° $C_9H_4O_2N_2I_2 = O_2N\cdot C_9H_4I_2N$. *B.* Beim Erwärmen von x.x-Dijod-8-methyl-chinolin mit rauchender Salpetersäure (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2892). — Gelbliche Krystalle. F: 206°.

x.x-Dijod-x-nitro-chinolin vom Schmelzpunkt 203° $C_9H_4O_2N_2I_2 = O_2N\cdot C_9H_4I_2N$. *B.* Beim Erhitzen von x.x.x-Trijod-chinolin mit rauchender Salpetersäure (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2888). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Sublimierbar.

x.x.x-Trijod-x-nitro-chinolin $C_9H_3O_2N_2I_3 = O_2N\cdot C_9H_3I_3N$. *B.* Neben x.x-Dijod-x-nitro-chinolin vom Schmelzpunkt 203° (s. o.) beim Erhitzen von x.x.x-Trijod-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,12) im Rohr auf 210° (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2889). — F: 270°.

5.6-Dinitro-chinolin $C_9H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6.8-Dinitro-chinolin bei 10-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-chinolin mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° (KAUFMANN, DECKER, *B.* **39**, 3649; K., HÜSSY, *B.* **41**, 1737). Beim Kochen von 3.4-Dinitro-acetanilid mit Glycerin, Pikrinsäure und konz. Schwefelsäure (K., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (K., D.; K., H.). Sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; die Lösung in verd. Natronlauge ist rot (K., D.). — Vereinigt sich bei 150° leicht mit Dimethylsulfat, aber nicht mit Methyljodid (K., H.; K., D.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — **Jodid** $C_{10}H_8O_4N_3\cdot I$. *B.* Man erhitzt 5.6-Dinitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 150° und setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid um (KAUFMANN, HÜSSY, *B.* **41**, 1741). Dunkelrote Blätter (aus Wasser). Verpufft bei 125—126°.

5.7-Dinitro-chinolin $C_9H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Nitro-chinolin, 8-Nitro-chinolin und 6.8-Dinitro-chinolin bei der Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf Chinolin in der Hitze (CLAUS, KRAMER, *B.* **18**, 1243; vgl. CL., HARTMANN, *J. pr.*

[2] 53, 199; KAUFMANN, DECKER, *B.* 39, 3648; KAUF., HÜSSY, *B.* 41, 1736). Aus 5-Nitro-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid (CL., HA., *J. pr.* [2] 53, 199 Anm. 1; KAUF., HÜ.). Neben 7.8-Dinitro-chinolin durch 6-stdg. Kochen von 7-Nitro-chinolin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure (KAUF., D.; vgl. KAUF., HÜ.). Aus 3.5-Dinitro-anilin beim Kochen mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (KAUF., HÜ.; vgl. CL., HA., *J. pr.* [2] 53, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (unkorr.) (CL., KR.), 180° (KAUF., HÜ.). Sublimierbar (CL., KR.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Benzol und Äther, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform; sehr schwer löslich in verd., sehr leicht in konz. Säuren unter Bildung sehr unbeständiger Salze; in warmer Natronlauge löst es sich mit roter Farbe (CL., KR.). — Gibt bei Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure 5.7-Diamino-chinolin (CL., KR.). Das (nicht näher beschriebene) Perbromid des 5.7-Dinitro-chinolin-hydrobromids geht bei 180° im Rohr in 3-Brom-5.7-dinitro-chinolin über (CL., HA.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: ca. 86° (CL., HA.). — $2C_9H_5O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (CL., KR.; CL., HA.).

6.8-Dinitro-chinolin $C_9H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von Chinolin, s. im vorangehenden Artikel. Aus 6-Nitro-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid auf 100° (KAUFMANN, HÜSSY, *B.* 41, 1738) oder (neben 5.6-Dinitro-chinolin) bei 10-stdg. Erhitzen mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° (KAUF., DECKER, *B.* 39, 3649). Bei 20-stdg. Kochen von 8-Nitro-chinolin mit Salpeter-schwefelsäure (KAUF., D., *B.* 39, 3651). Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 561) oder besser von Arsensäure (VAN DORP, *R.* 23, 310). Aus 6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Essigsäure (v. D.). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150° (LA C.), 154° (KAUF., D.), 154,5° (korr.) (v. D.). Schwer löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol und Chloroform; in siedendem Wasser und in verd. Säuren leichter löslich als 5.7-Dinitro-chinolin; in heißen Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1248). — Zersetzt sich beim Sublimieren (CL., KR.). Bei der Einw. einer konz. Ammoniumsulfid-Lösung auf 6.8-Dinitro-chinolin in siedendem Alkohol entsteht 6-Nitro-8-amino-chinolin (CL., HARTMANN, *J. pr.* [2] 53, 206). Durch Reduktion mit Zinn-chlorür und Salzsäure erhält man 6.8-Diamino-chinolin (CL., KR.). Das (nicht näher beschriebene) Perbromid des 6.8-Dinitro-chinolin-hydrobromids geht bei 150° im Rohr in 3-Brom-6.8-dinitro-chinolin über (CL., HA.). 6.8-Dinitro-chinolin liefert beim Erhitzen mit Dimethyl-sulfat auf 160° und nachfolgenden Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid 1-Methyl-6.8-dinitro-chinoliniumjodid (D., *B.* 38, 1151). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Verliert bei 100° oder in Berührung mit Wasser Chlorwasserstoff (CL., KR.). — $2C_9H_5O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (CL., KR.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8O_4N_3\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 6.8-Dinitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 160° und nachfolgendes Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (DECKER, *B.* 38, 1152). Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 172°; schwer löslich in Wasser (D., *B.* 38, 1152). Die wäßr. Lösung ist farblos (D., *B.* 37, 2939). Über die Konstitution einer von DECKER (*B.* 38, 1152) bei der Einw. von Kaliumferricyanid und Soda-Lösung auf das Jodid erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkt 185° vgl. KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* 44 [1911], 686.

7.8-Dinitro-chinolin $C_9H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5.7-Dinitro-chinolin bei 6-stdg. Kochen von 7-Nitro-chinolin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure (KAUFMANN, DECKER, *B.* 39, 3650; vgl. K., HÜSSY, *B.* 41, 1742). Beim Kochen von 2.3-Dinitro-anilin mit Glycerin, Pikrinsäure und konz. Schwefelsäure (K., H.). — Dunkelgelbe Warzen (aus Benzol oder Alkohol). F: 221—223° (K., H.), 225° (K., D.). Sublimiert in hellgelben Nadeln (K., H.). Löst sich in verdünnter warmer Natronlauge mit gelber Farbe (K., D.).

3-Brom-5.7-dinitro-chinolin $C_9H_4O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Perbromid des 5.7-Dinitro-chinolin-hydrobromids im Rohr bei 180° (CLAUS, HARTMANN, *J. pr.* [2] 53, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Sublimierbar.

3-Brom-6.8-dinitro-chinolin $C_9H_4O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Perbromid des 6.8-Dinitro-chinolin-hydrobromids im Rohr bei 150° (CLAUS, HARTMANN, *J. pr.* [2] 53, 206). — Nadeln. F: 120°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2. *3.4-Benzo-pyridin, Isochinolin* C_9H_7N. Bezifferung der vom Namen „Isochinolin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.

Vorkommen und Bildung. Isochinolin entsteht bei der trocknen Destillation von Steinkohle und findet sich daher in dem aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Rohchinolin (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **4**, 125; **5**, 305; vgl. DEWAR, *J.* **1880**, 949). Beim Leiten von Benzal-äthylamin durch ein dunkelrot glühendes Rohr (PICTET, POPOVICI, *B.* **25**, 734). Isochinolin entsteht ferner, wenn man 1 Teil Benzal-aminoacetal (Bd. VII, S. 214) unter Kühlung allmählich in 2 Teile konz. Schwefelsäure einträgt und das Gemisch in 3 Teile auf 160° erhitzte konz. Schwefelsäure einfließen läßt (POMERANZ, *M.* **14**, 118; **15**, 301; Höchster Farbw., D.R.P. 80044; *Frdl.* **4**, 1148). In geringer Menge durch Erhitzen von Zimt-syn- oder anti-aldoxim (Bd. VII, S. 356) mit Phosphorpentoxyd auf 60—70° (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **27**, 1955) in Gegenwart von Kieselgur (GOLD., *B.* **27**, 2795). Beim Erwärmen von Benzalaceton-oxim mit Phosphorpentoxyd und Kieselgur (GOLD., *B.* **28**, 818). Beim Aufbewahren einer Lösung von salzsaurem Benzylaminoacetaldehyd (erhalten aus Benzylaminoacetal) in rauchender Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* **26**, 764). Isochinolin entsteht in sehr geringer Menge bei der Zinkstaubdestillation von N-Methyl-phthalimidin (Syst. No. 3183) (PICTET, *B.* **38**, 1949). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Tetrahydroisochinolin (S. 275) mit Jod in alkoh. Lösung auf 100° (SCHMIDT, *Ar.* **237**, 564). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1-Chlor-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170—180° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 986). Bei längerem Erhitzen von 1.3-Dichlor-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 230° (GABRIEL, *B.* **19**, 2361) oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° (GA., *B.* **19**, 1656). Bei der Zinkstaubdestillation von 1-Oxy-isochinolin (Isocarbostyril, Syst. No. 3114) (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 1146; FERNAU, *M.* **14**, 63) oder 1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (ZINCKE, *B.* **25**, 1497; Höchster Farbw., D.R.P. 65947; *Frdl.* **3**, 966). Bei der Zinkstaubdestillation von Homophthalimid (Syst. No. 3137) oder N-Methyl-homophthalimid (Syst. No. 3221) (LE BLANC, *B.* **21**, 2299). — Zur Gewinnung aus Steinkohlenteer vgl. WEISSGERBER, *B.* **47** [1914], 3175; Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 285666; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 151; HARRIS, POPE, *Soc.* **121** [1922], 1029.

Physikalische Eigenschaften. Hygroskopische Krystalle (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 306). F: 24,6° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 384), 24,8° (JANTZEN, DECHEMA-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 243,3° (korr.) (J.); Kp_{763}: 240,5° (korr.) (HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 306); Kp_{758}: 240,6° (korr.) (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 274); Kp_{40}: 142° (BR., *Ph. Ch.* **22**, 384). D_4^{20}: 1,0986; $D_4^{22,1}$: 1,0965 (unterkühlt) (BR., *Ph. Ch.* **22**, 390); D_4^{20}: 1,0980 (J.); $D_4^{21,4}$: 1,0994 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278). Schmelzwärme: 1,34 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1035). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1123 kcal/Mol (DEL.). n_D^{20}: 1,6148 (J.); $n_\alpha^{21,4}$: 1,6161; $n_D^{21,4}$: 1,6243; $n_\beta^{21,4}$: 1,6481; $n_\gamma^{21,4}$: 1,6672 (NA., CA.); $n_\alpha^{22,1}$: 1,6139; $n_D^{22,1}$: 1,6220; $n_\beta^{22,1}$: 1,6439; $n_\gamma^{22,1}$: 1,6641 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 390). Isochinolin löst bei 10° etwa 2 Mol Wasser auf; die Lösung trübt sich beim Erwärmen (DEL.). Wärmetönung beim Auflösen von flüssigem und festem Isochinolin in Salzsäure: DEL. Dissoziationskonstante: VELEY, *Soc.* **93**, 2139; vgl. dagegen WEISSGERBER, *B.* **47** [1914], 3176; HARRIS, POPE, *Soc.* **121** [1922], 1030; KOLTHOFF, *Bio. Z.* **162** [1925], 299.

Chemisches Verhalten. Isochinolin liefert bei Einw. von Kalium bei 70—180° und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Luft oder beim Erhitzen mit Isochinolinhydrochlorid im Sauerstoff-Strom auf 280° bei Gegenwart von platiniertem Asbest 1-Oxy-isochinolin (FERNAU, *M.* **14**, 60, 68). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (Cinchomeronsäure; Syst. No. 3279), Phthalsäure, Oxalsäure, Ammoniak und andere Produkte (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **4**, 285); die Oxydation in neutraler Lösung führt zu Phthalimid (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 676). Beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure (HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 310; FERRATINI, *G.* **22** II, 424) oder beim Kochen mit Natrium und Alkohol (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1208; vgl. WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **36**, 1161 Anm. 3) entsteht Tetrahydroisochinolin. Liefert bei der Einw. von Schwefelchlorür S_2Cl_2 oder von Schwefeldichlorid SCl_2 x.x.x-Trichlor-isochinolin (EDINGER, *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 282). Einw. von Chlorkalk auf Isochinolin in Borsäure-Lösung: FORTNER, *M.* **14**, 162. Isochinolin liefert mit Brom in Äther oder Chloroform das Additionsprodukt $C_9H_7N + 2Br$ (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 191; vgl. HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 307), das wie die Verbindung $C_9H_7N + HBr + 2Br$ (S. 381) beim Erhitzen auf 180—200° in 4-Brom-isochinolin übergeht (ED., BOSS.). Bei der Einw. von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung entsteht die Additionsverbindung $C_9H_7N + 4I$ (S. 381) (ED., *J. pr.* [2] **51**, 205). Beim Kochen von Isochinolin mit Jod unter Zusatz von Jodsäure und Wasser entsteht Py-Jod-isochinolin-perjodid (ED.); beim Erhitzen mit Jod und rauchender Schwefelsäure erhält man x.x-Dijod- und x.x.x-Trijod-isochinolin (ED., SCHUMACHER, *B.* **33**, 2889). Isochinolin wird je nach den Reaktionsbedingungen durch Salpeterschwefelsäure oder Salpetersäure (D: 1,52)

in 5 (oder 8)-Nitro-isochinolin und x.x-Dinitro-isochinolin umgewandelt (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 253; FORTNER, *M.* **14**, 146). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure je nach den Bedingungen in wechselnder Menge zwei Isochinolinsulfonsäuren (Syst. No. **3378**) (HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 308; CL., RAPS, *J. pr.* [2] **45**, 242; JEITELES, *M.* **15**, 808; CL., SEELEMANN, *J. pr.* [2] **52**, 1). Vereinigt sich mit Methyljodid zu N-Methyl-isochinoliniumjodid (HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 307; CL., EDINGER, *J. pr.* [2] **38**, 491; FREUND, BODE, *B.* **42**, 1758). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 413; *C.* **1902** II, 86. Isochinolin gibt beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Aufnehmen des Reaktionsprodukts in heißem Alkohol N-Carboxymethyl-isochinoliniumchlorid und das Salz $C_{11}H_{10}O_2N \cdot Cl + C_{11}H_{11}O_3N$ (s. N-Carboxymethyl-isochinoliniumhydroxyd, S. 383); beim Aufbewahren mit Bromessigsäure-äthylester in Äther bei gewöhnlicher Temperatur entsteht N-[Carbäthoxy-methyl]-isochinoliniumbromid (IHLDER, *Ar.* **240**, 505, 510). Wird von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge nicht verändert; in Gegenwart von Kaliumcyanid-Lösung entsteht 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydroisochinolin (Syst. No. 3254) (REISSERT, *B.* **38**, 3426). Liefert beim Erhitzen mit Chinaldin und Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120° Isochinolinrot (Syst. No. **3521**) (HOFMANN, *B.* **20**, 9; JACOBSEN, D. R. P. 19306, 23967; *Frdl.* **1**, 158, 159; AGFA, D. R. P. 40420; *Frdl.* **1**, 160).

Salze und additionelle Verbindungen. $C_9H_7N + 2Br$. Blaßgelb. Gibt leicht Brom ab; F: ca. 82° (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 191). — $C_9H_7N + 4I$. Dunkelblaue Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130° (EDINGER, *J. pr.* [2] **51**, 205). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Verliert bei Zimmertemperatur allmählich Jod. — Hydrochlorid. Wärmetönung bei der Bildung aus den Komponenten und beim Lösen in Wasser: DELÉPINE, *C. r.* **126**, 1035. — $C_9H_7N + HBr + 2Br$. Rote Krystalle. Spaltet sehr leicht Brom ab; F: ca. 130—135° (ED., BOSS.). — $C_9H_7N + H_2SO_4$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 205—206,5° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **4**, 126; **5**, 306). — $2C_9H_7N + H_2Cr_2O_7$. Lichtempfindliche Nadeln. Zersetzt sich bei 150° (HOO., VAN DORP, *R.* **4**, 127). — $C_9H_7N + H_3PO_4$. Nadeln (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280). — $2C_9H_7N + CuSCN$. Gelbes Pulver (LITTERSCHEID, *Ar.* **240**, 389). Verliert bei 100° oder beim Kochen mit Alkohol 1 Mol Isochinolin. — $2C_9H_7N + Cu(SCN)_2$. Grün (LITT.). — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 225° (PICTET, POPOVICI, *B.* **25**, 735), 224—226° (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 1147). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (B., K.). — Quecksilbersalze: a) *B.* Aus Isochinolin in alkoh. Lösung durch Zusatz von Mercurichlorid (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **27**, 1955). Schmilzt unscharf bei **216°** unter Zersetzung. — b) *B.* Aus salzsaurem Isochinolin und Mercurichlorid (PI., PO.; BAM., GOLD., *B.* **27**, 1955 Anm.). Nadeln (aus Wasser). F: 165°. — $2C_9H_7N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellrotgelbe Nadeln. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 263—264° bezw. 257—259° (GABRIEL, *B.* **19**, 2362); schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 263° (PI., PO.); F: 260° (HOO., VAN DORP, *R.* **5**, 307). Schwer löslich in kaltem Wasser (HOO., VAN DORP, *R.* **4**, 127). — Pikrat $C_9H_7N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 222—223,5° (HOO., VAN DORP, *R.* **4**, 128), 220—221° (GA.), 223° (Zers.) (PI., PO.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HOO., VAN DORP).

Verbindungen vom Typus der N-Alkyl-isochinoliniumhydroxyde.

Isochinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON = C_9H_7N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Isochinolin und Methyljodid ohne Lösungsmittel (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 307) oder in Benzol (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1758). — Die durch Zersetzung mit Silberoxyd entstehende freie Base wurde nur in Lösung erhalten (CLAUS, EDINGER, *J. pr.* [2] **38**, 492). — N-Methyl-isochinoliniumjodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge 2-Methyl-isochinolon-(1) (Syst. No. 3184) (DECKER, *J. pr.* [2] **47**, 37). Beim Behandeln des Jodids mit Zinn in rauchender Salzsäure entsteht N-Methyl-tetrahydroisochinolin (S. 276) (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3987). Zur Einw. von Alkalien auf das Jodid vgl. CL., E.; CL., *J. pr.* [2] **49**, 303; DE., KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84** [1911], 225, 426. Mit Methylmagnesiumjodid liefert das Jodid 1.2-Dimethyl-1.2-dihydroisochinolin; reagiert analog mit anderen Organomagnesium-Verbindungen (F., B.). — $C_{10}H_{10}N \cdot Cl + H_2O$. Farblos. Schmilzt wasserfrei bei etwa 155° (HANTZSCH, *B.* **42**, 81). — Jodid $C_{10}H_{10}N \cdot I$. Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol) (CL., E.). F: 158—161° (HOO., VAN D.), 159° (unkorr.) (CL., E.). Schmilzt zu einer roten Flüssigkeit, die wieder zu gelben Krystallen erstarrt (HA.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (CL., E.). Die wäßr. Lösung ist farblos; die Lösungen in Alkohol, Nitrobenzol, Acetonitril und Benzonitril sind blaßgelb, die Lösung in Chloroform ist intensiv gelb (HA.). Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol: HA. — $(C_{10}H_{10}N)_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 218°, ohne zu schmelzen (CL.). — $2C_{10}H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Säulen (aus Wasser) (CL., E.).

Isochinolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = C_9H_7N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Isochinolin und Äthyljodid ohne Lösungsmittel (GABRIEL, *B.* **19**, 2362; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 307) oder in Alkohol (POMERANZ, *M.* **15**, 303). — Das Jodid liefert bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure N-Äthyl-tetrahydroisochinolin (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3988). — Jodid $C_{11}H_{12}N\cdot I$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 147—148° (GA.), 148—151° (H., v. D.). Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol (GA.). — $2C_{11}H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (GA.).

Isochinolin-hydroxypropylat, N-Propyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON = C_9H_7N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus Isochinolin und Propyljodid (WEDEKIND, NEY, *B.* **42**, 2140). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 115° und 118°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure N-Propyl-tetrahydroisochinolin.

Isochinolin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON = C_9H_7N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Isochinolin und Benzylchlorid beim Aufbewahren oder beim Erwärmen in Benzol (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 678). Das Jodid entsteht aus Isochinolin und Benzyljodid in wenig Äther (WEDEKIND, OECHSLEN, *B.* **34**, 3989). — Das Chlorid wird durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu N-Benzyl-phthalimid (Syst. No. 3210) oxydiert (G.). Das Jodid liefert bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure N-Benzyl-tetrahydroisochinolin (W., OE.). — Chlorid $C_{16}H_{14}N\cdot Cl$. Nadeln. Krystallisiert schwer; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (G.). — Jodid $C_{16}H_{14}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (W., OE.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 806). F: 175—176° (W., OE.).

N-Acetonyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. — Chlorid $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl$. *B.* Beim Aufbewahren von Isochinolin mit Chloraceton (GOEHLICH, *Ar.* **236**, 638). Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester. — $C_{12}H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 141°. — $2C_{12}H_{12}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 221—223°.

N-Phenacyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_2N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Isochinolin und ω-Brom-acetophenon in Benzol (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 680; vgl. IHLDER, *Ar.* **240**, 701). — Das Bromid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 5° Phthalimid, N-Phenacyl-phthalimid und Benzoesäure (G.). — Chlorid $C_{17}H_{14}ON\cdot Cl$. *B.* Aus dem Bromid und Silberchlorid (SCHEDA, s. IHLDER, *Ar.* **240**, 701 Anm. 2). Nadeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 185—189°. — Bromid $C_{17}H_{14}ON\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). F: 205° (G.), 206° (I.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (G.). — Nitrat $C_{17}H_{14}ON\cdot NO_3$. Nadeln (aus Wasser) (G.). Toxische Wirkung: G. — $C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 140—145° (SCHE.). — $C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 240—241° (SCHE.). — $2C_{17}H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 232—239° (SCHE.).

Oxim $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus N-Phenacyl-isochinoliniumbromid und Hydroxylamin in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (IHLDER, *Ar.* **240**, 701). Über die Bildung des Chlorids s. das betainartige Anhydrid des Oxims (s. u.). — Das Chlorid lagert sich beim Erhitzen auf 100° oder bei längerem Kochen der wäßr. Lösung in das Hydrochlorid des betainartigen Anhydrids des Oxims um. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid N-[β.β.-Dichlor-β-anilino-äthyl]-isochinoliniumchlorid (S. 383). — Chlorid $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl$. Gelbliche Prismen mit $1^1/_2H_2O$ (aus Alkohol + Äther). F: 147°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — Bromid $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Br$. Grünliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt zwischen 195° und 205°.

Betainartiges Anhydrid des Oxims $C_{17}H_{14}ON_2 = C_9H_7\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben dem Chlorid des Oxims durch Kochen von N-Phenacyl-isochinoliniumbromid mit Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser und anschließende Behandlung mit Silberchlorid; man zersetzt das auskrystallisierte Hydrochlorid mit Natronlauge (IHLDER, *Ar.* **240**, 703). Das Hydrochlorid entsteht ferner beim Erhitzen des Oxims des N-Phenacyl-isochinoliniumchlorids auf 100° oder bei längerem Kochen dieser Verbindung in wäßr. Lösung (I.). — Krystalle (aus Äther). F: 121°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Das Hydrochlorid wird durch Acetylchlorid, Acetanhydrid, konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentachlorid kaum angegriffen. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. F: oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Niederschlag. F: 167—169°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_{17}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. F: oberhalb 250°.

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_4N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. — Chlorid $C_{17}H_{14}O_3N\cdot Cl$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Isochinolin mit ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon in absol. Alkohol (NENCKI, *B.* **27**, 1969). Krystalle mit 0,5 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol).

Betainartiges Anhydrid $C_{17}H_{13}O_3N = C_9H_7\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Bei vorsichtiger Neutralisation des vorangehenden Chlorids mit Kalilauge, Ammoniak oder Alkalicarbonat-Lösung (NENCKI, *B.* **27**, 1970). — Orangefarbene Krystalle mit $2H_2O$. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung wird durch wenig Ferrichlorid rot, durch mehr Ferrichlorid grün gefärbt.

N-[2.3.4-Trioxy-phenacyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_5N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. — Chlorid $C_{17}H_{14}O_4N\cdot Cl$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Isochinolin mit ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon in absol. Alkohol (NENCKI, *B.* **27**, 1971). Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{17}H_{14}O_4N\cdot Cl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heißgesättigter, wäßriger Lösung). — $2C_{17}H_{14}O_4N\cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus kaltgesättigter, wäßriger Lösung).

Betainartiges Anhydrid $C_{17}H_{13}O_4N = C_9H_7\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Bei vorsichtiger Neutralisation des vorangehenden Chlorids mit Soda-Lösung (NENCKI, *B.* **27**, 1972). — Dunkelrote Tafeln. Fast unlöslich in Wasser. Bei der Einw. von Alkalilaugen wird Isochinolin abgespalten.

N-Carboxymethyl-isochinoliniumhydroxyd, Ammoniumbase des Isochinolinbetains $C_{11}H_{11}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N-[Carbäthoxymethyl]-isochinoliniumbromid und Silberchlorid in heißem Wasser (IHLDER, *Ar.* **240**, 507) oder beim Erhitzen von Isochinolin mit Chloressigsäure (I., *Ar.* **240**, 510). — Salze $C_9H_7N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_{11}H_9O_2N + HAc$. — Chlorid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + H_2O$. Rötliche Prismen. F: 204°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 118°. In Wasser viel leichter löslich als das Salz $Au_2C_{33}H_{32}O_6N_3Cl_8$. — $2C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 221—224°. — Salz $C_{22}H_{21}O_5N_2Cl = C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + C_{11}H_{11}O_3N$. *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Isochinolin und Chloressigsäure auf dem Wasserbad und Aufnehmen der Reaktionsmasse in heißem Alkohol (I., *Ar.* **240**, 510). Rote Prismen. F: 157°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther. Geht beim Kochen mit Salzsäure in das Chlorid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + H_2O$ (s. o.) über. Liefert bei Abwesenheit eines Salzsäure-Überschusses mit Goldchlorid das Salz $Au_2C_{33}H_{33}O_6N_3Cl_8$. — $Au_2C_{33}H_{32}O_6N_3Cl_8 = 2C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + C_{11}H_{11}O_3N + 2AuCl_3 + H_2O$. *B.* Aus dem vorstehenden Salz oder dem Chlorid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl + H_2O$ (s. o.) und Goldchlorid bei Abwesenheit eines Salzsäure-Überschusses (I.). Gelbe Blättchen. F: 127°. — $PtC_{33}H_{29}O_6N_3Cl_6$ (?). Gelbbraune Nadeln. F: 199—207°.

N-[Carbäthoxy-methyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_3N = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid entsteht beim Aufbewahren von Isochinolin mit Bromessigester in Äther (IHLDER, *Ar.* **240**, 505). — Chlorid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl$. *B.* Aus dem Bromid und Silberchlorid in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (I.). Prismen. F: 183—186° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Bromid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Br$. Prismen (aus Wasser). F: 199°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 122°. — $2C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelber Niederschlag. F: 201—205°.

N-[Anilinoformyl-methyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Isochinolin und Bromacetanilid beim Aufbewahren (SCHEDA, *Ar.* **241**, 127). — Chlorid $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Bromid und Silberchlorid (SCH.). Blättchen. F: 202—206°. — Bromid $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Br$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 216—218°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 167—175°. — $C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 198—200°. — $2C_{17}H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. Beginnt bei 220° sich zu zersetzen. Schwer löslich.

N-[β.β-Dichlor-β-anilino-äthyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{16}ON_2Cl_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von N-[Anilinoformyl-methyl]-isochinoliniumchlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (SCHMIDT, *Ar.* **241**, 120). Das Chlorid wird ferner erhalten bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid auf das Oxim des N-Phenacyl-isochinoliniumchlorids (IHLDER, *Ar.* **240**, 706). — $C_{17}H_{15}Cl_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 250° (I.). — $C_{17}H_{15}Cl_2N_2\cdot Br + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 246° (SCH.). — $2C_{17}H_{15}Cl_2N_2\cdot Br + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Sehr schwer löslich (SCH.).

N-Cyanmethyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ON_2 = C_9H_7N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. — Bromid $C_{11}H_9N_2\cdot Br$. *B.* Aus Isochinolin und Bromacetonitril (v. BRAUN, *B.* **41**, 2120). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol. Reaktion mit Alkali: v. B.

Substitutionsprodukte des Isochinolins.

1-Chlor-isochinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Isocarbostyril mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 985). — Blättrige Krystallmasse. Riecht schwach nach Chinolin. F: 37—38°. Kp_{768}: 274—275°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Kaliumdichromat orangegelbe Nadeln. Bei 3-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 170—180° entsteht Isochinolin.

3-Chlor-isochinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dichlor-isochinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 150—170° oder beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **19**, 1655, 2356). Beim Erwärmen von α-Chlor-zimtaldehydoxim mit Phosphorpentoxyd oder rauchender Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 1532). — Nadeln. F: 45° (Go.), 47—48° (GA., *B.* **19**, 2357). Kp_{753}: 280—281° (GA.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (GA.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (GA.). Leicht löslich in Säuren (GA., *B.* **19**, 1656). — Pikrat $C_9H_6NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 177° (Go.).

8-Chlor-isochinolin C_9H_6NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Kondensationsprodukts aus o-Chlor-benzaldehyd und Aminoacetal mit konz. Schwefelsäure (POMERANZ, *M.* **18**, 4). — Prismen. F: 55°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_9H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln.

1.3-Dichlor-isochinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Chlor-3-oxy-isochinolin beim Erhitzen von 1 Tl. Homophthalimid mit 3 Tln. Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—170° (GABRIEL, *B.* **19**, 1655, 2355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Kp: 305—307°. Riecht beim Erwärmen süßlich. Sublimiert langsam beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und heißem Alkohol, löslich in Eisessig. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und rotem Phosphor auf 150—170° oder beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht 3-Chlor-isochinolin. Erhitzt man längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 230° oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) in Gegenwart von rotem Phosphor auf 200°, so entsteht Isochinolin. Beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 100° erhält man 3-Chlor-1-oxy-isochinolin und 3-Chlor-1-äthoxy-isochinolin; mit Natriummethylat-Lösung entsteht 3-Chlor-1-methoxy-isochinolin.

1.4-Dichlor-isochinolin $C_9H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 1-Chlor-4-oxy-isochinolin bei längerem Erhitzen von 4-Oxy-isocarbostyril (Syst. No. 3137) mit Phosphoroxychlorid auf 160—170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 986). — Krystalle (aus Äther). F: 88—89°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

1.6(oder 1.7)-Dichlor-isochinolin $C_9H_5NCl_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 6(oder 7)-Oxy-isocarbostyril (Syst. No. 3137) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165° (KUSEL, *B.* **37**, 1976). — Nadeln. F: 95,5—96°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle.

x.x.x-Trichlor-isochinolin $C_9H_4Cl_3N$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelchlorür S_2Cl_2 oder von Schwefeldichlorid SCl_2 auf Isochinolin (EDINGER, *B.* **30**, 2420; *J. pr.* [2] **56**, 282). — F: 124°.

4-Brom-isochinolin C_9H_6NBr, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. UKAI, *C.* **1931** II, 2330. — *B.* Beim Erhitzen des Additionsprodukts von Isochinolin mit Brom $C_9H_7N + 2Br$ oder seines Hydrobromids $C_9H_7N + HBr + 2Br$ im Ölbad auf 180—200° (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 191). Beim Erhitzen von Isochinolin-hydrochlorid mit der berechneten Menge Brom im Rohr auf 180° (E., B.). — Krystalle (aus Äther). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59). F: 40°; Kp: 280—285° (E., B.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (E., B.). — Wird von alkal. Permanganat-Lösung zu 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3279) oxydiert (E., B.; U.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin und 4-Brom-x-nitro-isochinolin (E., B.). — $C_9H_6NBr + HNO_3$. Krystalle (E., B.). — $2C_9H_6NBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver (E., B.).

2-Methyl-4-brom-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Brom-isochinolin und Methyljodid (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 193). — Chlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 82°. — Jodid. $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe Krystalle. F: 233°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — $2C_{10}H_9BrN\cdot Cl + PtCl_4$.

2-Benzyl-4-brom-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}ONBr = C_9H_6BrN(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{13}BrN\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-isochinolin mit einem geringen Überschuß von Benzylchlorid auf 140° (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 193). Krystalle mit $2H_2O$. F: 115°. — $2C_{16}H_{13}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

5(oder 8)-Brom-isochinolin C_9H_6NBr, Formel I oder II. *B.* Aus diazotiertem 5(oder 8)-Amino-isochinolin und Kupferbromür (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 262). — Nadeln. F: 80,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 5(oder 8)-Brom-x-nitro-isochinolin. — $C_9H_6NBr + HNO_3$. Nadeln. F: 193°.

2-Methyl-5(oder 8)-brom-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}ONBr = C_9H_6BrN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5(oder 8)-Brom-isochinolin mit Methyljodid auf 80—100° (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 263). — Reagiert stark alkalisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{10}H_9BrN\cdot I$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 274° (Zers.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Einw. von Alkalilauge: CL., H.

4.5(oder 4.8)-Dibrom-isochinolin $C_9H_5NBr_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-5(oder 8)-amino-isochinolin und Kupferbromür (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 199). — Flocken. F: 138°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig. Löslich in Mineralsäuren.

Py-Jod-isochinolin C_9H_6IN. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Isochinolin mit Jod und Jodsäure in Wasser und Behandeln des entstandenen Perjodids mit Schwefeldioxyd in Wasser (EDINGER, *J. pr.* [2] **51**, 206). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Ist sublimierbar und destillierbar. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Permanganat in neutraler Lösung auf 60° Phthalimid und Phthalsäure. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht Py-Jod-x-nitro-isochinolin. — $C_9H_6NI + 2I$. Blaue Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101°. — $C_9H_6NI + HI$. Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser. — Chromat. Rotgelbe Nadeln. F: 190°. — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 353°. — Pikrat $C_9H_6NI + C_6H_3O_7N_3$. F: 206°.

2-Methyl-Py-jod-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9IN\cdot I$. *B.* Aus Py-Jod-isochinolin und Methyljodid in Äther (EDINGER, *J. pr.* [2] **51**, 208). Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 258—259°. Leicht löslich in Wasser.

5(oder 8)-Jod-isochinolin C_9H_6NI, Formel V oder VI. *B.* Aus diazotiertem 5(oder 8)-Amino-isochinolin und Kaliumjodid-Lösung (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 379). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°; ist sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser (E.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung bei 60° entstehen 3-Jod-phthalsäure-imid und 3-Jod-phthalsäure (E.). Ist gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure beständig (E., SCHUMACHER, *B.* **33**, 2886). Mit rauchender, roter Salpetersäure tritt Zersetzung ein (E., SCH.). Wird beim Sulfurieren teilweise zerstört, teilweise in eine (nicht näher beschriebene) Dijodisochinolinsulfonsäure $NC_9H_4I_2(SO_3H)$ übergeführt (E., SCH.). — $C_9H_6NI + H_2Cr_2O_7$. Niederschlag. Verkohlt oberhalb 150° (E.). — $2C_9H_6NI + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 298°; unlöslich in Wasser (E.). — Pikrat $C_9H_6NI + C_6H_3O_7N_3$. F: 224° (E.).

2-Methyl-5(oder 8)-jod-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_6IN(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9IN\cdot I$. *B.* Aus 5(oder 8)-Jod-isochinolin und Methyljodid in Äther (EDINGER, *J. pr.* [2] **53**, 380). Krystalle (aus Wasser). F: 306°.

x.x-Dijod-isochinolin $C_9H_5I_2N$. *B.* Neben x.x.x-Trijod-isochinolin bei der Einw. von Jod und rauchender Schwefelsäure (mit mehr als 50% SO_3) auf Isochinolin (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2890). — Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 151°. — $2C_9H_5NI_2 + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Krystalle. F: 300° (Zers.).

x.x.x-Trijod-isochinolin $C_9H_4I_3N$. *B.* Man trägt ein Gemisch von schwefelsaurem Isochinolin und Jod in eiskalte, rauchende Schwefelsäure von 40—50% SO_3-Gehalt ein und erhitzt 8 Stunden auf dem Dampfbad (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2889). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Ist sublimierbar. Leicht löslich in Benzol und Xylol, löslich in Äther. — Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure entsteht x.x-Dijod-x-nitro-isochinolin. — $C_9H_4NI_3 + HNO_3$. Goldgelbe Krystalle. — $2C_9H_4NI_3 + 2HCl + PtCl_4 + ^1/_2H_2O$.

2-Methyl-x.x.x-trijod-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_8ONI_3 = C_9H_4I_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_7I_3N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von x.x.x-Trijod-isochinolin mit überschüssigem Methyljodid auf 150° (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2890). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280—285°.

5(oder 8)-Nitro-isochinolin $C_9H_6O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) auf eine Lösung von Isochinolinsulfat in rauchender Schwefelsäure oder beim Lösen von Isochinolinnitrat in rauchender Schwefelsäure unter Kühlung (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 253; FORTNER, *M.* **14**, 146). — Nadeln mit 1(?)H_2O (aus Wasser) (F.; CL., H.). F: 110° (CL., H.; F.). Verwittert beim Aufbewahren über Schwefelsäure (F.). Ist sublimierbar (CL., H.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Wasser (CL., H.; F.). — Wird beim Erwärmen mit Permanganat in neutraler Lösung auf 60° (CL., H.; F.) oder beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 180—200° (CL., H.) zu 3-Nitro-phthalsäure oxydiert. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (F.; CL., H.) oder besser mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (F.) entsteht 5(oder 8)-Amino-isochinolin. Liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol Brom auf 100° 4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin (F.). — $C_9H_6O_2N_2 + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus konz. Salzsäure). Monoklin prismatisch (CL., H.; F.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 805). F: 240° (F.), 245° (Zers.) (CL., H.). — $2C_9H_6O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln. F: 174° (Zers.) (CL., H.). — $C_9H_6O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 198° (Zers.) (CL., H.). — $2C_9H_6O_2N_2 + H_2Cr_2O_7$. Mikroskopische, rötlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (F.). — $2C_9H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 300° (CL., H.; F.). — Pikrat $C_9H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 220° (F.).

2-Methyl-5(oder 8)-nitro-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5(oder 8)-Nitro-isochinolin mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 257; FORTNER, *M.* **14**, 153). — Das Jodid liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung quantitativ 2-Methyl-5(oder 8)-nitro-isochinolon-(1); es gibt mit Natronlauge oder Ammoniak Rotfärbung (DECKER, *J. pr.* [2] **47**, 40). — Chlorid. Prismen oder Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 225—227° (Zers.) (CL., H.). — Jodid $C_{10}H_9O_2N_2\cdot I$. Gelbe bis gelbrote Krystalle (aus Wasser oder Methanol) (CL., H.; F.). F: 195° (F.), 205° (Zers.) (CL., H.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (CL., H.; F.).

2-Äthyl-5(oder 8)-nitro-isochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Bromid $C_{11}H_{11}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von 5(oder 8)-Nitro-isochinolin mit überschüssigem Äthylbromid auf 100° (FORTNER, *M.* **14**, 154). Nadeln. F: 219—220°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2-Benzyl-5(oder 8)-nitro-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_9H_6N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{13}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 5(oder 8)-Nitro-isochinolin mit überschüssigem Benzylchlorid im Rohr im Wasserbad (FORTNER, *M.* **14**, 154). Tafeln (aus Alkohol). F: 205°.

4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin $C_9H_5O_2N_2Br$, Formel III oder IV. *B.* Neben 4-Brom-x-nitro-isochinolin beim Behandeln von 4-Brom-isochinolin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 195). Beim Erhitzen von 5(oder 8)-Nitro-isochinolin mit etwas mehr als 1 Mol Brom auf 100° (FORTNER, *M.* **14**, 157). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (E., B.; F.). Ist sublimierbar (E., B.; F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser und kaltem Alkohol (E., B.; F.). Löst sich in konz. Säuren, aus denen es durch Wasser abgeschieden wird (E., B.). — $2C_9H_5O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Schwer löslich (E., B.).

2-Methyl-4-brom-5(oder 8)-nitro-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_9H_5BrN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin mit Methyljodid auf 130—140° (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 196). — Chlorid.

Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 183°. — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot I + {}^1/_2 H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 262°. — $2C_{10}H_8O_2BrN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln.

4-Brom-x-nitro-isochinolin $C_9H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN$. *B.* Neben 4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Brom-isochinolin unter Kühlung (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 195, 197). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig.

5(oder 8)-Brom-x-nitro-isochinolin $C_9H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_9H_5BrN$. *B.* Beim Behandeln von 5(oder 8)-Brom-isochinolin mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 263). — Nadeln. F: 140°.

Py-Jod-x-nitro-isochinolin $C_9H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_9H_5IN$. *B.* Beim Erwärmen von Py-Jod-isochinolin mit konz. Salpetersäure (EDINGER, *J. pr.* [2] **51**, 209). — F: 140°.

x.x-Dijod-x-nitro-isochinolin $C_9H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_9H_4I_2N$. *B.* Beim Erwärmen von x.x.x-Trijod-isochinolin mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2890). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208°.

x.x-Dinitro-isochinolin $C_9H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_9H_5N$. *B.* Neben 5(oder 8)-Nitro-isochinolin beim Erhitzen von Isochinolin mit mehr als 1 Mol rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 254, 265). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 238,5°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser. — $2C_9H_5O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Krystalle. Wird durch Wasser gespalten.

2-Methyl-x.x-dinitro-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_9H_5N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_8O_4N_3 \cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von x.x-Dinitro-isochinolin mit Methyljodid auf 130—140° (CLAUS, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **47**, 266). Dunkelrote Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Alkalien dunkelbraunrot.

2. Stammkerne $C_{10}H_9N$.

1. ***2-Phenyl-pyrrol, α-Phenyl-pyrrol*** $C_{10}H_9N = \begin{matrix} HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC \cdot & NH & \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Durchleiten von 1-Phenyl-pyrrol durch ein schwach glühendes Rohr (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1905). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimiert in Tafeln; F: 129°; Kp_{726}: 271—272°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin (P., C.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Benzoesäure (P., C.). Kuppelt mit Diazobenzol bezw. p-Diazobenzolsulfonsäure (Bd. XVI, S. 561) zu 5-Benzolazo-2-phenyl-pyrrol (Syst. No. 3185) bezw. [2-Phenyl-pyrrol]-⟨5 azo 4⟩-[benzol-sulfonsäure-(1)], mit diazotiertem Benzidin zu Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 5⟩-2-phenyl-pyrrol] (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2510).

2. ***2-Methyl-chinolin, α-Methyl-chinolin, Chinaldin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel.

Bildung. Chinaldin entsteht bei der Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 1084). Neben anderen Produkten bei längerer Einw. des Sonnenlichts auf eine Lösung von Nitrobenzol in Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **11** I, 277; **14** II, 377; *B.* **38**, 3816; **39**, 4343; *G.* **36** II, 178). Beim Kochen eines Gemenges von Glykol, Anilin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **14**, 2814). Beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (SKRAUP, *B.* **15**, 897). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Aldol, Anilin und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2465), neben Äthylanilin und Tetrahydrochinaldin (DOE., v. M., *B.* **17**, 1699). Durch allmähliches Eintragen von 80 Tln. Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch von 40 Tln. Anilin, 45 Tln. Nitrobenzol und 100 Tln. konz. Schwefelsäure und 4—5-stündiges Kochen (DOE., v. M., *B.* **14**, 2816; vgl. *B.* **16**, 2464; BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 673). Bei 5-stündigem Kochen eines Gemisches aus 100 g Anilin, 75 g Nitrobenzol, 250 g Milchsäure und 250 g konz. Schwefelsäure oder auch beim Erhitzen eines Gemenges aus Anilin, Milchsäure und Zinkchlorid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2007); im letzten Fall entstehen daneben 3-Äthyl-indol u. a. Verbindungen (PICTET, DUPARC, *B.* **20**, 3416). Beim Erhitzen von N-Äthyl-acetanilid mit Zinkchlorid auf 250—260° (PI., BUNZL, *B.* **22**, 1847). Aus 2-Amino-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von wenig Natronlauge (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1835). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzalaceton mit Zinnchlorür (E. FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 165; DREWSEN, *B.* **16**, 1954; Höchster Farbw., D. R. P. 22138; *Frdl.* **1**, 191). Aus [4-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton (Bd. VIII, S. 117) in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub und

Salzsäure (HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2702). Beim Kochen von α-[2-Nitro-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 825) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FI., KU.). Aus Tetrahydrochinaldin durch Erhitzen mit Mercuriacetat-Lösung im Rohr (TAFEL, *B.* **27**, 825). Chinaldin entsteht bei der Reduktion von Chinaldin-N-oxyd mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (HE., SOU.). Aus 4-Chlor-chinaldin durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 250—270° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 955). Beim Erhitzen von 2-Acetonyl-chinolin mit konz. Salzsäure oder mit 20%iger Schwefelsäure auf 160—170° (FI., KU.). Durch Destillation von Chinaldin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258) mit Kalk (BÖTTINGER, *B.* **16**, 2359; BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 413; KÜSEL, *B.* **19**, 2249). Beim Erhitzen von 3-Amino-4-oxy-chinaldin (Syst. No. 3423) mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 195° (STARK, *B.* **40**, 3433). Entsteht in geringer Menge neben Dichinolyl-chinolin (Syst. No. 3823) aus 4-Acetoacetyl-chinolin (Syst. No. 3223) und 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (WEIDEL, *M.* **17**, 415, 419). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch aus $1^1/_2$ Tln. Paraldehyd, 1 Tl. Anilin und 2 Tln. roher Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbad (DOE., v. M., *B.* **16**, 2465; SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* **1**, 186).

Physikalische Eigenschaften. Flüssigkeit von schwach chinolinartigem Geruch. F: —2° bis —1° (JANTZEN, Dechema-Monographie No. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 247,6° (korr.) (J.), 246—247° (korr.) (ANSCHÜTZ, zit. von C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 299); Kp_{750}: 244—245° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 344), 246—247° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2008); Kp_{724}: 246,5° (korr.) (PICTET, BUNZL, *B.* **22**, 1848); Kp_{26}: 135,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 210); Kp_{10}: 118° (ANSCH.). $D_4^{25,4}$: 1,0536 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 218); D_4^{20}: 1,0585 (J.); D^{20}: 1,0646 (KÜSEL, *B.* **19**, 2250). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1286,27 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 965). n_D^{20}: 1,6126 (J.); $n_\alpha^{25,4}$: 1,6012; $n_D^{25,4}$: 1,6091; $n_\gamma^{25,4}$: 1,6502 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 218). Elektrische Leitfähigkeit im Gemisch mit äquivalenten Mengen Salzsäure und Schwefelsäure: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 336. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 14°: $3,6\times10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Farbänderung von Methylorange ermittelten Hydrolysengrad des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2139), bei 25°: $7,4\times10^{-9}$ (J.). Verteilung von Säuren zwischen Chinaldin und Anilin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 103; GOLDSCHMIDT, *A.* **351**, 116. Einfluß von Chinaldin auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 118, 133.

Chemisches Verhalten. Chinaldin wird von Chromsäure in wäßr. Lösung sowie von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure nur schwer angegriffen (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **15**, 3075), von Chromsäure in Eisessig fast vollkommen verbrannt (DOE., v. M., *B.* **15**, 3076). Bei 4—5-tägigem Erhitzen mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure entsteht Chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3257) (DOE., v. M., *B.* **16**, 2472). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden N-Acetyl-anthranilsäure, Anthranilsäure und Oxalsäure erhalten (DOE., v. M., *B.* **15**, 3077). Chinaldin liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung Tetrahydrochinaldin und trimeres Dihydrochinaldin $(C_{10}H_{11}N)_3$ (S. 390) (AHRENS, *C.* **1896** I, 1127). Wird beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinaldin reduziert (DOE., v. M., *B.* **16**, 2467). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure wird dimeres Dihydrochinaldin (S. 390) erhalten (HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2702). Salpetrige Säure wirkt nicht ein; bei langem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht x-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2) (F: 219—220°) (DOE., v. M., *B.* **15**, 3076). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure + Schwefelsäuremonohydrat auf Chinaldin (DOE., v. M., *B.* **17**, 1700) bezw. Schwefelsäuremonohydrat auf Chinaldin-nitrat (GERDEISSEN, *B.* **22**, 245) entstehen 5- und 8-Nitrochinaldin. Chinaldin liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Chinaldin-sulfonsäure-(5), -(6) und -(8) (Syst. No. 3378) (DOE., v. M., *B.* **17**, 1703; SCHERING, D. R. P. 29819; *Frdl.* **1**, 190). Beim Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel entsteht neben anderen Produkten die Verbindung $C_{20}H_{16}N_2 + H_2O$ (v. MILLER, *B.* **21**, 1828). Chinaldin liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf dem Wasserbad Chinaldin-jodmethylat (DOE., v. M., *B.* **16**, 2468). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Methylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 411; *C.* **1902** II, 86. Bei der Einw. von Formaldehyd erhält man zunächst 2-[β-Oxy-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3114) (METHNER, *B.* **27**, 2689; KOENIGS, *B.* **32**, 223; **34**, 4322), dann 2-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin (Syst. No. 3137) (KOE.). Beim Vermischen mit Chloral entsteht das Additionsprodukt $C_{10}H_9N + CCl_3\cdot CHO + H_2O$ (S. 390) (GERNGROSS, *B.* **42**, 400); erhitzt man dieses (G.) oder die Komponenten (v. M., SPADY, *B.* **18**, 3402; EINHORN, *B.* **18**, 3465; **19**, 904) auf dem Wasserbad, so tritt Kondensation zu Trichlormethyl-chinaldyl-carbinol (Syst. No. 3114) ein. Liefert mit Dimethylketen in wasserfreiem Äther die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3223) (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **40**, 1151; vgl. dazu ST., KL., KOBER, *A.* **374** [1910], 5). Chinaldin liefert mit 1 Mol Benzaldehyd im Sonnenlicht 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3118) (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 386). Beim Erhitzen mit 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120° (bezw. 160—170°) (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2008; JACOBSEN, REIMER,

N; CH_3; $C(CH_3)_2$; CO; OC; $C(CH_3)_2$

B. **16**, 2606) oder in Gegenwart von konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2750) entsteht Benzal-chinaldin (S. 497); erhitzt man 2 Mol Chinaldin mit 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150—160°, so entstehen Benzal-dichinaldin $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_9H_6N)_2$ (Syst. No. 3495) und wenig Benzal-chinaldin (KOENIGS, *B.* **32**, 3602). Chinaldin gibt mit Oxalester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther α-Chinolylbrenztraubensäure-äthylester (Syst. No. 3366) (WISLICENUS, KLEISINGER, *B.* **42**, 1141). Erhitzt man Chinaldin und Phthalsäure-diäthylester mit Natrium auf dem Wasserbad, so entsteht symm. Chinophthalon $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH\cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3228) (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 346). Liefert beim Erwärmen mit Phthalylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_4<\substack{C(OH)\cdot CH_2\cdot C_9H_6N\\CO}>O$ (S. 390) (EI., LA.). Gibt mit Salicylsäuremethylester bei 200—220° die Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$ (S. 390), Phenol und Kohlendioxyd (SPADY, *B.* **41**, 2904). Verhalten gegen Gallussäure: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **125**, 37. Chinaldin wird durch Erhitzen mit Phthalaldehydsäure und wenig Zinkchlorid auf dem Wasserbad in Phthalidyl-chinaldin $C_6H_4<\substack{CH-CH_2\cdot C_9H_6N\\CO}>O$ (Syst. No. 4285) und Diphthalidyl-chinaldin (Syst. No. 4445) übergeführt (NENCKI, *B.* **29**, 188). Erhitzt man Chinaldin mit Phthalsäureanhydrid, so entsteht bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur zunächst die Verbindung $C_6H_4<\substack{C(OH)\cdot CH_2\cdot C_9H_6N\\CO}>O$ (S. 390), dann asymm. Chinophthalon $C_6H_4<\substack{C=CH\cdot C_9H_6N\\CO}>O$ (Syst. No. 4286) und schließlich, von 190° ab, symm. Chinophthalon $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH\cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3228) (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 322, 336, 344; EI., SIMON, *B.* **34**, 2303, 2311; EI., MERKEL, *B.* **35**, 2297; **37**, 3006; EI., HOFMANN, *B.* **37**, 3018; vgl. TRAUB, *B.* **16**, 298; JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 513, 1082, 1085; JA., D. R. P. 23188, 25144; *Frdl.* **1**, 161, 162). Liefert beim Schmelzen mit Naphthalsäureanhydrid und Zinkchlorid bei 210° symm. Chinonaphthalon $C_{10}H_6<\substack{CO\\CO}>CH\cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3231) (EI., *B.* **37**, 3611; EI., LÖBERING, *B.* **39**, 2216). Erhitzt man Chinaldin mit Diphenylmaleinsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf 200°, so entsteht die Verbindung $C_{36}H_{28}O_3N_2$ (S. 390) (GYSAE, *B.* **26**, 2480). Beim Erhitzen mit Isochinolin und Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120° entsteht Isochinolinrot (Syst. No. 3521) (HOFMANN, *B.* **20**, 9; JACOBSEN, D. R. P. 19306, 23967; *Frdl.* **1**, 158, 159; AGFA, D. R. P. 40420; *Frdl.* **1**, 160). Chinaldin kondensiert sich beim Erhitzen mit Succinimid in Gegenwart von Zinkchlorid zu Succinimidchinaldin $\substack{H_2C\cdot C=CH\cdot C_9H_6N\\ \mid \\ H_2C\cdot CO}>NH$ (Syst. No. 3571), mit Phthalimid zu β-Chinophthalin $C_6H_4<\substack{C=CH\cdot C_9H_6N\\CO}>NH$ (Syst. No. 3575) (EI., LANGE, *A.* **315**, 350, 354), mit Naphthalsäureimid zu asymm. Chinonaphthalin $C_{10}H_6<\substack{C=CH\cdot C_9H_6N\\CO}>NH$ (Syst. No. 3578) (EI., LÖ.). — Verhalten gegen Tannin: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **125**, 37. — Findet *Verwendung* zur Darstellung von Isochinolinrot (Syst. No. 3521), Chinolingelb (spritlöslich) (Syst. No. 3228) und Chinolingelb (wasserlöslich) (*Schultz, Tab.* No. 610, 612, 613).

Salze und additionelle Verbindungen des Chinaldins $C_{10}H_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 224° (Rotfärbung) (HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2701). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* **93**, 2139. — $2C_{10}H_9N + HBr + 3H_2O$. Krystalle. F: 54°; wird durch Wasser und siedenden Alkohol zersetzt (DUBREUIL, *C. r.* **139**, 870). — $C_{10}H_9N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186°; leicht löslich in Wasser (MÖLLER, *A.* **242**, 307). — $C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Zerfließliche Prismen. F: 211—213° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 345). — $2C_{10}H_9N + H_2Cr_2O_7$. Gelbrote Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (DOEBNER, V. MILLER, *B.* **15**, 3075). — $2C_{10}H_9N + H_2Cr_2O_7 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 110° (HE., SOU.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (DOE., V. M., *B.* **14**, 2815). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + ZnCl_2$. Rhomboeder (aus Salzsäure). Zersetzt sich gegen 245° (HE., SOU.). — $C_{10}H_9N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 165,5° (PICTET, BUNZL, *B.* **22**, 1848). — $2C_{10}H_9N + HCl + PdCl_4$. Zinnoberrote Nadeln (MÖHLAU, *B.* **39**, 862). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet) (DOE., V. M., *B.* **14**, 2814). Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 226° (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1835), 226—230° (Zers.) (FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 165), 230° (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 414). In

heißem Wasser viel schwerer löslich als Chinolin-chloroplatinat (DOE., v. M., *B.* **14**, 2815). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$ (DOE., v. M., *B.* **15**, 3075). Gelbe Nadeln. F: 191° (P., BU.), 194° (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 377; *B.* **38**, 3816). Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol (DOE., v. M.). — Salz der Brombernsteinsäure $2C_{10}H_9N + C_4H_5O_4Br$. *B.* Aus Chinaldin und Brombernsteinsäure in siedendem Wasser (DU., *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 913). Krystalle. F: 57°. — Salz der α.α'-Dibrom-bernsteinsäure $C_{10}H_9N + C_4H_4O_4Br_2 + H_2O$. *B.* Aus Chinaldin und α.α'-Dibrom-bernsteinsäure in Alkohol (DU., *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 918). Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Salz der Fumarsäure $2C_{10}H_9N + C_4H_4O_4$. *B.* Aus Chinaldin und Brombernsteinsäure in siedendem Alkohol (DUBREUIL, *C. r.* **137**, 1064; *Bl.* [3] **31**, 912). Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Salz der Brommaleinsäure $C_{10}H_9N + C_4H_3O_4Br$. *B.* Aus Chinaldin und α.α'-Dibrom-bernsteinsäure in Wasser (DU., *C. r.* **137**, 1065; *Bl.* [3] **31**, 919). — Verbindung mit Formamid $C_{10}H_9N + CH_3ON$. *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Chinaldin und Formamid (CLEVE, *B.* **20**, 76). Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit Chloral $C_{10}H_9N + C_2HOCl_3 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Chinaldin und Chloral in Petroläther (GERNGROSS, *B.* **42**, 400). Nach Chinaldin riechende, stark und unangenehm schmeckende Würfel und Prismen (aus Petroläther). Sintert bei 56°, ist bei 63° geschmolzen. Zerfällt an der Luft sowie bei Einw. von Wasser oder Pikrinsäure in die Komponenten.

Dimeres Dihydrochinaldin $C_{20}H_{22}N_2 = (C_{10}H_{11}N)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Chinaldin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2702). — Gefiederte Krystalle (aus Ligroin). F: 178°. — Pikrat $C_{20}H_{22}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune Stäbchen. Sintert gegen 95°, zersetzt sich gegen 110°.

Trimeres Dihydrochinaldin $C_{30}H_{33}N_3 = (C_{10}H_{11}N)_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Chinaldin in schwefelsaurer Lösung, neben Tetrahydrochinaldin (AHRENS, *C.* **1896** I, 1127). — Amorph.

Verbindung $C_{20}H_{16}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel, neben anderen Produkten (v. MILLER, *B.* **21**, 1828). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). F: 160—162°.

Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$. *B.* Aus Chinaldin und Salicylsäuremethylester bei 200—220° (SPADY, *B.* **41**, 2904). — Gelbe Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 190—191°. Löslich in siedendem Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in verd. Essigsäure; löslich in konz. Schwefelsäure zu einer gelben, blaugrün fluorescierenden Lösung, die bei 190° ihre Farbe nicht verändert. Die Lösungen, besonders in Alkohol, Benzol und Äther, fluorescieren blaugrün. Ist ein dem Chinolingelb ähnlicher Farbstoff. — Gibt schwer lösliche Salze. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht oberhalb 130° eine Sulfonsäure.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_9H_6N \\ CO\end{matrix}>O$ (?) [3-Oxy-3-chinaldyl-phthalid (?)]. *B.* Beim Erwärmen von Chinaldin mit Phthalylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (EIBNER, LANGE, *A.* **315**, 343). Aus Chinaldin und Phthalsäureanhydrid unterhalb 150° (EI., L.). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 124°. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Geht beim Sublimieren oder beim Erwärmen mit Natronlauge in symm. Chinophthalon über.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_3N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin mit Diphenylmaleinsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf etwa 200° (GYSAE, *B.* **26**, 2480). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot C_9H_6N \\ CO_2H\end{matrix}$ s. Syst. No. 3366.

Isochinolinrot $C_{26}H_{19}N_2Cl$. Besitzt zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von VONGERICHTEN, HOMANN, *B.* **45** [1912], 3446 die nebenstehende Formel und wird Syst. No. 3521 abgehandelt.

[Strukturformel: CH, N, CH, N, C_6H_5, Cl]

Chinaldin-N-oxyd $C_{10}H_9ON = CH_3\cdot C_9H_6N:O$. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, STOTZ, *B.* **58** [1925], 2334; HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] **118** [1928], 138. — *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Zinkstaub und 33%iger Essigsäure (H., SOURLIS, *B.* **41**, 2696). — Wasserhaltige Nadeln (aus siedendem Wasser). Verliert über Schwefelsäure Krystallwasser bis auf

$^1/_2$ Mol; gibt im evakuierten Exsiccator allmählich weiter Wasser ab, wobei eine Substanz von unscharfem Schmelzpunkt zurückbleibt, die beim Umkrystallisieren wieder in die Verbindung mit $^1/_2H_2O$ übergeht; die Verbindung mit $^1/_2H_2O$ schmilzt bei 77—78°; zersetzt sich beim Erhitzen über 200°; leicht löslich in organischen Mitteln außer in Ligroin (H., S.). Leicht löslich in Säuren; unlöslich in Alkalien (H., S.). — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Chinolin-N-oxyd-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3257) oxydiert (H., S.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure Chinaldin (H., S.). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid 4-Chlor-chinaldin (H., S.). — $C_{10}H_9ON + HCl + {}^1/_2H_2O$. Stäbchen (aus heißer alkoholischer Salzsäure). Zersetzt sich gegen 202°; löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform (H., S.). — $C_{10}H_9ON + HI + {}^1/_2H_2O$. Rote Stäbchen. F: 167°; ziemlich schwer löslich in warmem Wasser (H., S.). — $2C_{10}H_9ON + HCl + ZnCl_2 + H_2O$. Schmilzt gegen 211° (H., S.). — $4C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 207° (Zers.) (H., S.). — Pikrat $C_{10}H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Rhomboeder (aus Alkohol oder Chloroform + Äther). Schmilzt gegen 173° (H., S.).

Chinaldin-hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Chinaldin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2468). Das p-Toluolsulfonat erhält man beim Erwärmen von Chinaldin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester auf etwa 130—140° (BAYER & Co., D. R. P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 538). — Das p-Toluolsulfonat liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge [1-Methyl-chinolin-(2)]-[1.2-dimethyl-chinolin-(4)]-methin-cyanin-p-toluolsulfonat (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3091) (B. & Co., D. R. P. 170048; vgl. auch MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; MILLS, POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Das Jodid gibt bei der Oxydation in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid oder Kaliumpersulfat einen Farbstoff der Cyaninreihe (AGFA, D. R. P. 155541; *C.* **1904** II, 1527; *Frdl.* **7**, 329). Das Jodid liefert mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther 1.2-Dimethyl-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolin; reagiert analog mit Methylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1110). — $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (D., v. M.). — $(C_{11}H_{12}N)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Verpufft bei 90°; schwer löslich in kaltem Wasser (MÖLLER, *A.* **242**, 304). — $C_{11}H_{12}N \cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser) (Mö.). — $2C_{11}H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Wasser) (BERNTHSEN, HESS, *B.* **18**, 33; Mö.). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_{10}H_9N(CH_3) \cdot O \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Rötliche Krystalle. F: 134° (B. & Co., D.R.P. 170048).

Chinaldin-hydroxyäthylat $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Chinaldin mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 345). Das Salz der Äthylschwefelsäure erhält man beim Erhitzen von Chinaldin und Diäthylsulfat auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 158078; *C.* **1905** I, 486; *Frdl.* **7**, 327). Das Salz der Äthansulfonsäure entsteht beim Erhitzen von Chinaldin und Äthansulfonsäure-äthylester auf dem Wasserbad, das Salz der Benzolsulfonsäure beim Erhitzen von Chinaldin und Benzolsulfonsäure-äthylester auf 140° (B. & Co., D. R. P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 537). — Bei der Einw. von 2 Mol Kaliumhydroxyd auf eine alkoh. Lösung von 3 Mol Chinaldin-jodäthylat erhält man [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Formel I; Syst. No. 3491) (MIETHE, BOOK, *B.* **37**, 2016; KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1414; vgl. auch MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; MILLS, POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Entsprechende Isocyaninfarbstoffe erhält man beim Erwärmen einer alkoh. Lösung des äthylschwefelsauren Salzes mit Kalilauge (B. & Co., D. R. P. 158078; *C.* **1905** I, 486; *Frdl.* **7**, 327) und beim Erwärmen der Salze der Äthansulfonsäure, der Benzolsulfonsäure und der p-Brom-toluolsulfonsäure mit alkoh. Kalilauge (B. & Co., D. R. P. 170048; *C.* **1906** I, 857; *Frdl.* **8**, 537). Auch bei der Oxydation des Jodids mit Kaliumferricyanid oder Ammoniumpersulfat in alkal. Lösung entsteht ein sensibilisierend wirkender Cyanin-Farbstoff (BASF, D. R. P. 155541; *C.* **1904** II, 1527; *Frdl.* **7**, 329). Das Jodid liefert in Gegenwart von Chinolin-jodäthylat beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 172118; *C.* **1906** II, 650; *Frdl.* **8**, 534) oder in wäßr. Natriumsulfit-Lösung (H. F., D. R. P. 178688; *C.* **1907** I, 779; *Frdl.* **8**, 536), mit Glyoxylsäure in verd. Soda-Lösung (H. F., D. R. P. 189942; *C.* **1907** II, 2011; *Frdl.* **9**, 280) oder mit Chloroform in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (H. F., D. R. P. 200207; *C.* **1908** II, 367; *Frdl.* **9**, 281) unter gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff Bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Pinacyanol, Sensitol Red) (Formel II;

Syst. No. 3492) (vgl. MILLS, POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 256; M., HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1550; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 924). Derselbe Farbstoff bildet sich auch beim Erhitzen von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd und verd. Natronlauge in Pyridin (H. F., D.R.P. 172118) oder mit Glyoxylsäure in verd. Soda-Lösung und nachfolgender Oxydation mit Kaliumpersulfat (H. F., D. R. P. 189942). Das Jodid gibt beim Erwärmen mit 2 Tln. Chinolin-jodäthylat und Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Äthylrot) (Formel I; Syst. No. 3491) (SPALTEHOLZ, *B.* **16**, 1851; HOO., v. D., *R.* **3**, 345; OECHSNER DE CONINCK, *R.* **4**, 60; MIETHE, BOOK, *B.* **37**, 2010; MIETHE, TRAUBE, D. R. P. 142926; KÖNIG, *J. pr.* [2] **73**, 102; KAUF., VON., *B.* **45** [1912], 1406; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923); mit 5.6-Benzo-chinolin-jodäthylat in siedender alkoholischer Kalilauge entsteht [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Formel II; Syst. No. 3494) (AGFA, D. R. P. 158349; *C.* **1905** I, 707; *Frdl.* **8**, 540; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Ein entsprechender Isocyaninfarbstoff bildet sich bei der Umsetzung mit 6-Methoxy-chinolin-jodäthylat in siedender methylalkoholischer

I. $C_2H_5 \cdot N$:CH· N (I C_2H_5)   II. N (C_2H_5 I) ·CH: $N \cdot C_2H_5$

Kalilauge (H. F., D. R. P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). — $C_{12}H_{14}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (SPALTEHOLZ, *B.* **16**, 1851). F: 233—234° (HOO., v. D., *R.* **3**, **345**). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (MIETHE, BOOK, *B.* **37**, 2010). — $(C_{12}H_{14}N)_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Nadeln. Verpufft bei 100° (MÖLLER, *A.* **242**, 306). — $C_{12}H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (Mö.). — $2C_{12}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rubinrote Prismen (aus Wasser) (Mö.). — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{10}H_9N(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B. & Co., D. R. P. 158078). — Salz der Benzolsulfonsäure $C_{10}H_9N(C_2H_5) \cdot O \cdot O_2S \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 105° (B. & Co., D. R. P. 170048). — Salz der p-Brom-toluolsulfonsäure $C_{10}H_9N(C_2H_5) \cdot O \cdot O_2S \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (B. & Co., D. R. P. 170048).

Chinaldin-hydroxypropylat $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_3H_7) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Chinaldin und Propyljodid im Wasserbad (MÖLLER, *A.* **242**, 306). — $C_{13}H_{16}N \cdot I$. Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $(C_{13}H_{16}N)_2Cr_2O_7$. Braunrote Prismen. — $C_{13}H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_{13}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

Chinaldin-hydroxyisobutylat $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. — Jodid. $C_{14}H_{18}N \cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Chinaldin mit Isobutyljodid auf 115° (MÖLLER, *A.* **242**, 307). Strohgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 172°.

Chinaldin-hydroxyisoamylat $C_{15}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_5H_{11}) \cdot OH$. — Jodid. $C_{15}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus Chinaldin und Isoamyljodid bei 140—145° (MÖLLER, *A.* **242**, 308). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Bei der Einw. von Kalilauge auf ein Gemisch aus Chinaldin-jodisoamylat und Chinolin-jodisoamylat entsteht ein karmoisinroter Farbstoff.

N-Acetonyl-chinaldiniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_9H_6N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht in geringer Menge neben salzsaurem Chinaldin durch 3-stündiges Erhitzen von Chinaldin mit Chloraceton im Rohr auf 100° (SCHMIDT, GÖHLICH, *Ar.* **236**, 637). — $2C_{13}H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4$. F: 230°.

3-Chlor-2-methyl-chinolin, 3-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gießt in Natriumäthylat-Lösung Methylketol (S. 311), dann unter Abkühlen Chloroform und kocht 1/4 Stunde (MAGNANINI, *G.* **17**, 249; *B.* **20**, 2609). Entsteht auch bei 8-stündigem Erhitzen von Anilin-hydrochlorid mit Butyrchloralhydrat, Zinkchlorid und Salzsäure (D: 1,19) auf 160—180° (BUSCH, KOENIGS, *B.* **24**, 3963). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71—72°; leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — Beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad entsteht 3-Chlor-2-[β.β'-dioxy-isopropyl]-chinolin (Syst. No. 3137) (K., STOCKHAUSEN, *B.* **35**, 2560). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 223° (Zers.) (M.). Schwer löslich (B., K.).

·Cl N ·CH_3

4-Chlor-2-methyl-chinolin, 4-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-chinaldin mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 130° bis 140° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 952). Aus Chinaldin-N-oxyd und

Cl N ·CH_3

Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2698). — Nadeln mit $1H_2O$ (H., S.) vom Schmelzpunkt 43° (H., S.; vgl. C., L.). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator und wird flüssig; die wasserfreie Form geht beim Aufbewahren an der Luft wieder in die wasserhaltige Form über (H., S.). Kp: 269—270° (C., L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform (C., L.). — Gibt mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure bei 250—270° Chinaldin (C., L.). Wird beim Erhitzen im feuchten Zustand in die Verbindung $C_{30}H_{22}N_3Cl + 2HCl$ (s. u.) übergeführt; beim Erhitzen mit Wasser auf 220° entsteht 4-Oxy-chinaldin (C., L.). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 130—140° 4-Methoxy-chinaldin, mit Anilin auf 190° 4-Anilino-chinaldin (Syst. No. 3396), mit Phenylhydrazin auf 115° 4-Phenylhydrazino-chinaldin (Syst. No. 3447) (C., L.). — Tetrabromid $C_{10}H_8NCl + 4Br$. Orangefarben. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung des Hydrobromids (C., L.). — $C_{10}H_8NCl + HBr$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol (C., L.). — $2C_{10}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelbe Krystalle (C., L.). — Pikrat $C_{10}H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$ (H., S.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (C., L.).

Verbindung $C_{30}H_{22}N_3Cl$. *B.* Das Salz $C_{30}H_{22}N_3Cl + 2HCl$ entsteht beim Erhitzen von feuchtem 4-Chlor-chinaldin (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 957). — Die aus dem Hydrochlorid durch Natronlauge abgeschiedene freie Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie bräunt sich bei 210° und ist bei 220° völlig geschmolzen. — $C_{30}H_{22}N_3Cl + 2HCl$. Violettblau. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv violettblauer Farbe, unlöslich in Äther.

6-Chlor-2-methyl-chinolin, 6-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Acetaldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 703). — Weiße Schuppen, die sich am Licht gelb färben. F: 91° (B., McC.). — Gibt mit Phthalsäureanhydrid ein Chlorchinophthalon (BAYER & Co., D. R. P. 204255; *C.* **1908** II, 1906; *Frdl.* **9**, 280). — $C_{10}H_8NCl + HCl$. Weißes Pulver. Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt (B., McC.).

Cl· [Chinolinring] ·CH₃ (N)

5 (oder 7)-Chlor-2-methyl-chinolin, 5 (oder 7)-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-anilin mit Acetaldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 703). — Krystalle. F: 78°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

I. (Cl in 5-Stellung) ·CH₃ (N)   II. Cl· (7-Stellung) ·CH₃ (N)

8-Chlor-2-methyl-chinolin, 8-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-anilin, Acetaldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 703). Bei gelindem Kochen von 2-Chlor-anilin mit Glykol, Arsenpentoxyd und konz. Schwefelsäure (B., McC.). — Farblose Krystalle, die sich an der Luft gelb färben. F: 64°.

5.8-Dichlor-2-methyl-chinolin, 5.8-Dichlor-chinaldin $C_{10}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 10 g 3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd mit Aceton und Natronlauge (D: 1,12) (GNEHM, *B.* **17**, 755). — F: 46°. Kp: 300°.

4.x.x-Trichlor-2-methyl-chinolin, 4.x.x-Trichlor-chinaldin $C_{10}H_6NCl_3 = CH_3 \cdot C_9H_3Cl_3N$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-chinaldin aus 4-Oxy-chinaldin und Phosphorpentachlorid bei 140° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1983). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

3-Brom-2-methyl-chinolin, 3-Brom-chinaldin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gießt in Natriumäthylat-Lösung zunächst Methylketol (S. 311), dann unter Abkühlen Bromoform (MAGNANINI, *G.* **17**, 250; *B.* **20**, 2610). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BUCCA, *B.* **20**, 2611; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 758). F: 78° (M., *B.* **20**, 2610). — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 180° in Chinaldin umgewandelt (M., *B.* **21**, 1940). — Pikrat. Schmilzt bei 224—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit; schwer löslich (M., *B.* **20**, 2611).

6-Brom-2-methyl-chinolin, 6-Brom-chinaldin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-anilin mit Acetaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 704). — Krystalle, die am Licht dunkel werden. F: 96—97°. Flüchtig mit Wasserdampf.

5-Nitro-2-methyl-chinolin, 5-Nitro-chinaldin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Acetaldehyd (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1700). Neben 8-Nitro-chinaldin bei der Einw. von rauchender Salpetersäure + Schwefelsäuremonohydrat auf Chinaldin (DOE., v. MI., *B.* **17**, 1700) oder von Schwefelsäuremonohydrat auf Chinaldin-nitrat (GERDEISSEN, *B.* **22**, 245). Aus 5-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 150° (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 385). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°; flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther; in verd. Alkohol viel leichter löslich als 8-Nitro-chinaldin (DOE., v. MI.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 150° 5-Nitro-2-styryl-chinolin, mit p-Toluylaldehyd 5-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin (SCHMIDT, *B.* **38**, 3718). — $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (DOE., v. MI.). — $2C_{10}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Warzen oder Nadeln (DOE., v. MI.).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_9H_5(NO_2)N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 5-Nitro-chinaldin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2776). — $C_{11}H_{11}O_2N_2 \cdot I$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N_2(O \cdot C_6H_2O_6N_3)$. Gelbe Nadeln. F: 151,5°.

6-Nitro-2-methyl-chinolin, 6-Nitro-chinaldin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Natronlauge (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 99). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 173—174° (C., SP.), 164° (HAMER, *Soc.* **119** [1921], 1435). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther (C., SP.). — Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid bei 150° 6-Nitro-2-styryl-chinolin (SCHMIDT, *B.* **38**, 3722). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser (C., SP.). — $2C_{10}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (C., SP.).

8-Nitro-2-methyl-chinolin, 8-Nitro-chinaldin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Acetaldehyd (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1700). Aus 8-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 150° (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 378). Weitere Bildungen s. o. bei 5-Nitro-chinaldin. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137° (D., v. MI.; C., MO.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (D., v. MI.). — Liefert in Gegenwart von Zinkchlorid mit Benzaldehyd bei 150° 8-Nitro-2-styryl-chinolin, mit p-Toluylaldehyd bei 160° bis 170° 8-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin (SCHMIDT, *B.* **38**, 3715). — $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (D., v. MI.).

4-Chlor-3-nitro-2-methyl-chinolin, 4-Chlor-3-nitro-chinaldin $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-oxy-chinaldin mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 120° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1981). — Krystalle (aus Äther). F: 93—94°. Leicht löslich in Äther, in siedendem Alkohol oder Benzol. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute des Auges heftig an.

3. ***3-Methyl-chinolin, β-Methyl-chinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Methyl-2-äthyl-chinolin beim Erhitzen eines mit Chlorwasserstoff in der Kälte gesättigten Gemisches von Propionaldehyd und Methylal oder 40%iger Formaldehyd-Lösung mit Anilin und konz. Salzsäure (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1916; v. M., BRUNNER, *B.* **24**, 1912). In guter Ausbeute durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 2-Amino-benzaldehyd und Propionaldehyd im Rohr auf 200° (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **42**, 1145; vgl. auch KOENIGS, BISCHKOPF, *B.* **34**, 4330). Aus 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) bei der Destillation mit Natronkalk (v. M., *B.* **23**, 2258) oder durch Destillation des Bariumsalzes mit Bariumhydroxyd (BEATTIE, *Am.* **40**, 426). Aus 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) bei der Destillation mit Natronkalk (DOEBNER, v. M., *B.* **17**, 1715) oder beim Erhitzen für sich auf 160° (D., v. M., *B.* **18**, 1642). — Prismen. F: 16—17° (JANTZEN, Dechema-Monographie [Berlin 1932], S. 135), 10—14° (D., v. M., *B.* **18**, 1642), 9—12° (BEA.). Kp_{710}: 250° (D., v. M., *B.* **18**, 1642); Kp_{725}: 250—255° (unkorr.) (v. M., K.); Kp_{735}: 252—254° (W., E.); Kp_{760}: 259,6° (J.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W., E.). D_4^{20}: 1,0673; n_D^{20}: 1,6171 (J.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilauge (BEA.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad Chinolin-carbonsäure-(3) (D., v. M., *B.* **18**, 1644). Bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung erhält man Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (D., v. M., *B.* **18**, 1645; v. M., BR., *B.* **24**, 1906, 1912). Reagiert nicht mit Formaldehyd, Chloral oder Benzaldehyd (KOE., B.),

ebensowenig mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kalium oder Kaliumäthylat (W., E.). — $C_{10}H_9N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 145° (D., v. M., *B.* **18**, 1642; v. M.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißer verdünnter Salzsäure (D., v. M.; v. M.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (D., v. M., *B.* **17**, 1715; BEA.). Ist bei 275° noch nicht geschmolzen (KOE., STOCKHAUSEN, *B.* **35**, 2560). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 187° (D., v. M., *B.* **18**, 1642; v. M., KI.; BEA.).

Hydroxymethylat, 1.3-Dimethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen 3-Methyl-chinolin und Methyljodid im Rohr auf 80° (BEATTIE, *Am.* **40**, 426). Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1642; B.), 218—219° (v. M., KINKELIN, *B.* **20**, 1917).

Hydroxyisoamylat, 1-Isoamyl-3-methyl-chinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_5H_{11}) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{20}N \cdot I$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 215° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1643).

2-Chlor-3-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-methyl-chinolin mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 130—140° (ORNSTEIN, *B.* **40**, 1095). — Krystalle. F: 89—90°.

[Formel: Chinolin-Gerüst mit ·CH3 in 3, ·Cl in 2, N]

4. ***4-Methyl-chinolin, γ-Methyl-chinolin, Lepidin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches äquimolekularer Mengen Aceton und Methylal (oder Formaldehyd) mit 1 Mol Anilin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 418). Durch Reduktion von 2-Jod-4-methyl-chinolin mit Eisen und verd. Schwefelsäure (BYVANCK, *B.* **31**, 2153). Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-methyl-chinolin mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170° (KNORR, *A.* **236**, 99). Bei der Destillation von 2-Oxy-4-methyl-chinolin mit Zinkstaub unter vermindertem Druck (KN., *A.* **236**, 94; vgl. auch KN., *B.* **16**, 2596) oder von 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4)-hydrochlorid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (WEIDEL, *M.* **3**, 75). Durch Erhitzen von 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) auf 170—180° (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1328). Bei der Zinkstaubdestillation von 2-Oxy-4-methyl-3-cyan-chinolin (Syst. No. 3341) (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 944). Aus Dihydrocinchen (Syst. No. 3487) und 25%iger wäßriger Phosphorsäure im Rohr bei 170—180° (KOENIGS, *B.* **27**, 1501) oder aus Cinchen (Syst. No. 3488) unter gleichen Bedingungen (KOE., *B.* **27**, 901, 1504) oder bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäure im Rohr auf 200° (KOE., *B.* **23**, 2677). Bei der trocknen Destillation von Cinchonin (Syst. No. 3513) mit Kaliumhydroxyd (WILLIAMS, *J.* **1855**, 550; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 2) oder mit Bleioxyd unter vermindertem Druck (H., v. D.). Bei der Destillation von Cinchonin mit Ätzalkalien bei ca. 200° in einem Strom von überhitztem Wasserdampf (KRAKAU, *B.* **18**, 1935; Ж. **17**, 358; *C.* **1886**, 406). — Brennend schmeckendes, stechend und chinolinähnlich riechendes Öl (KN., *A.* **236**, 94; WEI.). Ist hygroskopisch (H., v. D.). Reizt zum Niesen (KN., *A.* **236**, 94). F: 9—10° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 264,2° (korr.) (J.); $Kp_{746,7}$: 265,5° (korr.) (KR., Ж. **17**, 362; *J.* **1886**, 1739); Kp_{742}: 258—260° (korr.) (KN., *A.* **236**, 94); Kp: 261—263° (korr.) (H., v. D.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., v. D.; BE.). D_4^0: 1,0995; D_4^{20}: 1,0862 (KR.); D_4^{20}: 1,0868 (J.). n_D^{20}: 1,6206 (J.). Schwer löslich in Wasser (H., v. D.; WEI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,9 \times 10^{-9}$ (J.). — Bleibt beim Aufbewahren am Licht und an der Luft fast unverändert (WEI., *M.* **3**, 76; H., v. D.). Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4) (WEI.; H., v. D., *R.* **2**, 11). Bei der Oxydation von Lepidin mit der 7,5-fachen Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung erhält man hauptsächlich 4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), außerdem Oxalsäure und Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4); bei Verwendung von mehr Permanganat steigt die Ausbeute an Pyridintricarbonsäure (H., v. D., *R.* **2**, 14). Lepidin gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-lepidin (KNORR, KLOTZ, *B.* **19**, 3301). Beim Erhitzen mit Natriumamalgam erhält man die Verbindung $C_{20}H_{18}N_2$ (?) („Dilepidin"; Nitrat: scharlachrote Krystalle) (WIL., *Chem. N.* **37**, 85). Einw. von Brom in heißem Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat: KOE., *B.* **31**, 2365. Lepidin liefert beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure unter Kühlung 8(?)-Nitro-lepidin und andere Produkte (BUSCH, KOE., *B.* **23**, 2687). Bei ½-stündigem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 300° entsteht Lepidin-sulfonsäure-(6); bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 300° entsteht außerdem ein Produkt, das beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd + Kaliumhydroxyd in 8(?)-Oxy-lepidin übergeht (B., KOE., *B.* **23**, 2680, 2686). Geschwindigkeit der Anlagerung von Methylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 414; *C.* **1902 II**, 86. Lepidin reagiert mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr bei 100° je nach den Bedingungen unter Bildung von 4-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin und 4-[β-Oxy-äthyl]-chinolin (KOE., *B.* **31**, 2370, 2371; vgl. *B.* **32**,

223; **34**, 4325). Die Kondensation mit Chloral führt zu 4-[$\gamma.\gamma.\gamma$-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (v. MILLER, SPADY, *B.* **19**, 134). Beim Erhitzen von Lepidin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 180° erhält man 4-Styryl-chinolin (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1646; vgl. EIBNER, *B.* **37**, 3609). Verhalten beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 240°: EI. Lepidin liefert bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol + Äther die Kaliumverbindung des Chinolyl-(4)-brenztraubensäureäthylesters (WISLICENUS, KLEISINGER, *B.* **42**, 1142). Verhalten gegen Tannin und Gallussäure: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **125**, 37. — Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 921. — $C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Eisessig). F: 226,5—228° (KR., Ж. **17**, 362), 224° (BY.), 220—222° (KOE., *B.* **23**, 2677). 1 Tl. löst sich bei 18° in 250 Tln., bei 78° in 90 Tln. absol. Alkohol (KR.). — $2C_{10}H_9N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 100—110° schwarz (BE.; H., v. D.; WIL., *J.* **1855**, 551). Zersetzt sich bei 136—138° (KR., Ж. **17**, 362). Färbt sich am Licht braun (KR.; H., v. D.). — $2C_{10}H_9N + AgNO_3$. Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen auf dem Wasserbad (H., v. D.). — $C_{10}H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 188—190° (Zers.) (WEI.; KR., Ж. **17**, 363), 189° (BE.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100—110° (WEI.). Schwer löslich in siedendem Wasser (BE.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, trikline Nadeln (aus verd. Salzsäure oder Wasser) (WEI.). F: 226—230° (Zers.) (KN., *A.* **236**, 94), ca. 233° (KOE., *B.* **23**, 2677). Löslich in heißem Wasser und in siedender verdünnter Salzsäure (WEI.). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 207—208° (H., v. D.), 208° (BY.), 208—209° (BE.), 212—213° (KR., Ж. **17**, 363). — Tartrat $C_{10}H_9N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° teilweise unter Bildung harziger Produkte (H., v. D.).

Lepidin-hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{12}N\cdot I$. *B.* Aus Lepidin und Methyljodid im Rohr (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 318 Anm. 3). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 173—174°. Gibt mit 2 Mol Chinolin-jodmethylat in siedender verdünnter Kalilauge Bis-[1-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491).

$CH_3\cdot N$ =CH— N<CH_3 I

Lepidin-hydroxyäthylat $C_{12}H_{15}ON = CH_3\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus Lepidin und Äthyljodid (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 321; MIETHE, BOOK, *B.* **37**, 2821). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (M., B.), 141—143° (H., v. D.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (M., B.). Gibt beim Kochen mit Chinolin-jodäthylat in verd. Kalilauge Bis-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (H., v. D.; M., B.). Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen: AGFA, D. R. P. 155541; *C.* **1904** II, 1527; *Frdl.* **7**, 329.

$C_2H_5\cdot N$ =CH— N<C_2H_5 I

Lepidin-hydroxyisoamylat $C_{15}H_{21}ON = CH_3\cdot C_9H_6N(C_5H_{11})\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus Lepidin und Isoamyljodid in Alkohol oder ohne Lösungsmittel im Rohr bei 100° (WILLIAMS, *J.* **1855**, 551; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 352). Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 158—160° (H., v. D., *R.* **3**, 352). Gibt mit Wasser leicht übersättigte Lösungen. Liefert beim Erhitzen mit Chinolin-jodisoamylat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Bis-[1-isoamyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Cyanin) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (H., v. D., *R.* **3**, 352; vgl. WILLIAMS, *J.* **1860**, 735; **1863**, 430; HOFMANN, *J.* **1862**, 351; H., v. D., *R.* **2**, 29, 42, 324).

$C_5H_{11}N$ =CH— N<C_5H_{11} I

2-Chlor-4-methyl-chinolin, 2-Chlor-lepidin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-lepidin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 135—140° (KNORR, *A.* **236**, 97) oder mit Benzoylchlorid auf 250° (ELLINGER, RIESSER, *B.* **42**, 3338). Durch Überführen von 2-Chlor-7(?)-amino-4-methyl-chinolin in 2-Chlor-7(?)-hydrazino-4-methyl-chinolin und folgendes Kochen mit Kupfersulfat-Lösung (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 799). — Stechend riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59° (K.). Kp: 296° (korr.) (K.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (K.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (K.). — Wird beim Behandeln mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 170° zu Lepidin reduziert (K.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° erhält man 2-Oxy-lepidin (K.). 2-Chlor-lepidin gibt bei der Einw. von Kaliummethylat in Methanol 2-Methoxy-lepidin (K.). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, rotem Phosphor und Kaliumjodid auf 100° in 2-Jod-lepidin-hydrojodid über (BY., *B.* **31**, 2153). Liefert beim Erhitzen mit Anilin 2-Anilino-lepidin (K.), mit Phenylhydrazin 2-Phenylhydrazino-lepidin (EPHRAIM, *B.* **25**, 2706). Reagiert beim Erhitzen mit Anthranilsäure unter Bildung des Lactams der N-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-anthranilsäure (?) (Syst. No. 3396) (EPHRAIM, *B.* **25**, 2710). — $2C_{10}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 300° (K.).

CH_3 N ·Cl

3-Chlor-4-methyl-chinolin, 3-Chlor-lepidin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Skatol und Chloroform in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (MAGNANINI, *B.* **20**, 2612; *G.* **17**, 252) oder in siedender alkoholischer Kalilauge (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **39**, 4389). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54—55° (M.). Leicht löslich in Salzsäure (M.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Formaldehyd-Lösung auf 100° und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,4) 3-Chlor-chinolin-carbonsäure-(4) (E., F.). — Chloroaurat. Krystalle (aus Salzsäure). F: 163,5—164,5° (M.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 208—208,5° (M.). Sehr schwer löslich.

3-Brom-4-methyl-chinolin, 3-Brom-lepidin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Skatol und Bromoform in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (MAGNANINI, *B.* **20**, 2613; *G.* **17**, 252). — Riecht chinolinähnlich. F: 58,5—59,5°. Löslich in Mineralsäuren. — Pikrat. F: 214—215° (Zers.).

2-Jod-4-methyl-chinolin, 2-Jod-lepidin $C_{10}H_8NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid erhält man bei mehrstündigem Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit Jodwasserstoffsäure, rotem Phosphor und Kaliumjodid auf 100° (BYVANCK, *B.* **31**, 2153). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. Leicht löslich in Äther, Methanol, Alkohol und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen und verd. Schwefelsäure Lepidin. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

8(?)-Nitro-4-methyl-chinolin, 8(?)-Nitro-lepidin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Lepidin unter Kühlung (BUSCH, KOENIGS, *B.* **23**, 2687). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 126—127° (B., KOE.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (B., KOE.). — Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure: B., KOE. Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 2 Mol Brom in siedendem Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat 8(?)-Nitro-4-dibrommethyl-chinolin; mit einem größeren Überschuß Brom erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 8(?)-Nitro-4-tribrommethyl-chinolin (KOE., *B.* **31**, 2368). 8(?)-Nitro-lepidin kondensiert sich beim Erwärmen mit 1 Mol Chloral auf dem Wasserbad zu einem bei 162—163° schmelzenden Produkt (KOE., *B.* **31**, 2365).

$4^1.4^1$-Dibrom-8(?)-nitro-4-methyl-chinolin, 8(?)-Nitro-4-dibrommethyl-chinolin, $4^1.4^1$-Dibrom-8(?)-nitro-lepidin $C_{10}H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 8(?)-Nitro-lepidin und etwas mehr als 2 Mol Brom in siedendem Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (KOENIGS, *B.* **31**, 2368). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 114—115°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Wird durch Erhitzen mit Bleiacetat und starker Essigsäure im Rohr auf 150° oder besser durch Erwärmen mit Silberacetat und 60%iger Essigsäure auf dem Wasserbad in 8(?)-Nitro-chinolin-aldehyd-(4) übergeführt. — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Wasser hydrolysiert.

$4^1.4^1.4^1$-Tribrom-8(?)-nitro-4-methyl-chinolin, 8(?)-Nitro-4-tribrommethyl-chinolin, $4^1.4^1.4^1$-Tribrom-8(?)-nitro-lepidin $C_{10}H_5O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8(?)-Nitro-lepidin und der 4-fachen Gewichtsmenge Brom in siedendem Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (KOENIGS, *B.* **31**, 2369). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Verhalten beim Erhitzen mit Bleiacetat in Eisessig im Rohr auf 150—160°: KOE.

5. ***5-Methyl-chinolin, ana-Methyl-chinolin*** $C_{10}H_9N$, Formel I.

8-Chlor-5-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-amino-toluol mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure zum schwachen Sieden (GATTERMANN, KAISER, *B.* **18**, 2603). — Nadeln (aus Wasser). F: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{10}H_8NCl + HCl + HgCl_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). — $2C_{10}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 172°.

6. ***6-Methyl-chinolin, p-Methyl-chinolin, p-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von p-Nitro-toluol (SKRAUP,

M. **2**, 158; vgl. BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2066) oder Arsenpentoxyd (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 701). Beim Erwärmen von p.p'-Azotoluol mit Glycerin und Schwefelsäure (LELLMANN, LIPPERT, *B.* **24**, 2623). Beim Erhitzen von 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit einer konz. Mercuriacetat-Lösung (TAFEL, *B.* **27**, 825). — Flüssigkeit. Riecht wie Chinolin (SK.). F: ca. —22° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 258,6° (korr.) (J.); Kp_{745}: 257,4—258,6° (SK.); Kp_{715}: 256° (BAM., W.); Kp_{27}: 148° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 385). D_4^{20}: 1,0654 (J.); D_0^0: 1,0815; D_{20}^{20}: 1,0681 (SK.); D_4^{23}: 1,0634 (BR.); D_{50}^{50}: 1,0560 (SK.). n_D^{20}: 1,6157 (J.); n_α^{23}: 1,6061; n_D^{23}: 1,6141; n_β^{23}: 1,6358; n_γ^{23}: 1,6561 (BR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8 \times 10^{-9}$ (J.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Chinolinsäure (Syst. No. 3279) (SK.). Wird von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung zu Chinolin-carbonsäure-(6) oxydiert (V. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 309). Gibt in wäßr. Lösung auf Zusatz von Borsäure und Chlorkalk-Lösung 1-Chlor-6-methyl-carbostyril (Syst. No. 3184) (EINHORN, LAUCH, *A.* **243**, 358). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2067) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—180° (DARZENS, *C. r.* **149**, 1003) erhält man 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht 5-Nitro-6-methyl-chinolin (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3655). Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei 90° entsteht vorwiegend 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) (N., T., *B.* **23**, 3658 Anm.), bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (D: 1,89) bei 135—140° vorwiegend 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8) (HERZFELD, *B.* **17**, 905, 1552; vgl. a. CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 526; LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2119). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf 150° p-Toluthiochinanthren (Syst. No. 4633) (EDINGER, EKELEY, *B.* **35**, 97; *J. pr.* [2] **66**, 214); dieses entsteht ferner neben x.x-Dichlor-6-methyl-chinolin und x.x.x-Trichlor-6-methyl-chinolin, wenn man 6-Methyl-chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 120° erhitzt; Einw. von Schwefelbromür bei 120° führt zur Bildung von x-Brom-6-methyl-chinolin; mit Brom oder Jod in heißer rauchender Schwefelsäure entsteht x.x-Dibrom-6-methyl-chinolin bezw. x.x-Dijod-6-methyl-chinolin (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 214, 227, 228). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Methylbromid bezw. Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 415; *C.* **1902** II, 86. — $C_{10}H_9N + HCl + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SK.). — $C_{10}H_9N + HCl + ClI$. *B.* Aus p-Toluchinolin und Chlorjod (DITTMAR, *B.* **18**, 1616). Rötlichgelbe Nadeln. F: 112°. Gibt beim Behandeln mit Wasser die Verbindung $C_{10}H_9N + ClI$, die bei 170° unter Gasentwicklung schmilzt und in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist. — $C_{10}H_9N + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SK.). — $2C_{10}H_9N + ZnCl_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt teilweise bei 229° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 367). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (SK.). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 229°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SK.). — Verbindung mit Chloralhydrat $C_{10}H_9N + C_2H_3O_2Cl_3$. *B.* Aus p-Toluchinolin und überschüssigem Chloral (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 365). Prismen (aus Ligroin). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin. Zerfällt beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Behandeln mit siedendem Wasser in die Komponenten.

Hydroxymethylat, 1.6-Dimethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man beim Aufbewahren einer äther. Lösung von 6-Methyl-chinolin mit Methyljodid im geschlossenen Gefäß (SKRAUP, *M.* **2**, 161); das Nitrat entsteht beim Eintragen des Jodids in Salpetersäure (D: 1,4) (DECKER, *B.* **38**, 1279). — Das Jodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1.6-Dimethyl-carbostyril (Syst. No. 3184) (O. FISCHER, *B.* **32**, 1304). Beim Behandeln des Nitrats mit Salpeterschwefelsäure erhält man 5-Nitro-1.6-dimethyl-chinoliniumnitrat (DE.). Das Jodid gibt beim Erwärmen mit Lepidin-jodmethylat in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kalilauge [1-Methyl-chinolin-(4)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **3**, 342; KÖNIG, *J. pr.* [2] **73**, 102; KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1406); reagiert analog mit (nicht näher beschriebenem) 6-Methoxy-2-methyl-chinolin-jodmethylat in methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 167770; *Frdl.* **8**, 533; *C.* **1906** I, 1128; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Überführung in Farbstoffe durch Einw. von alkoh. Alkali: H. F., D. R. P. 154448; *Frdl.* **7**, 326; *C.* **1904** II, 967. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216° (H., VAN D.). — Nitrat. Hygroskopische Nadeln (DE.).

Hydroxyäthylat, 1-Äthyl-6-methyl-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. Das (nicht näher beschriebene) Jodid liefert bei der Umsetzung mit 2.6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat in heißer alkoholischer Kalilauge [1-Äthyl-6-methyl-

chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Orthochrom T) (s. untenstehende Formel; Syst. No. 3491) (Höchster Farbw., D.R.P. 167159; *Frdl.* **8**, 532; *C.* **1906** I, 799; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Ein anderer, sensibilisierend wirkender Farbstoff, der sich im Gegensatz zu dem vorhergehenden in Alkohol mit rein blauer Farbe löst, entsteht bei der Umsetzung des Jodids mit 2.6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat unter gleichzeitiger Oxydation mit Kaliumferricyanid in heißer verdünnter Natronlauge (AGFA, D.R.P. 155541; *Frdl.* **7**, 329; *C.* **1904** II, 1527).

2-Chlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.6-Dimethyl-carbostyril mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130—140° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1305). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, sehr schwer löslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung im Rohr auf 150° in 2-Mercapto-6-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) übergeführt. — $C_{10}H_8NCl + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). — $2C_{10}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

x.x-Dichlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7NCl_2 = CH_3 \cdot C_9H_4Cl_2N$. *B.* Neben p-Toluthiochinanthren (Syst. No. **4633**) und x.x.x-Trichlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen von 6-Methyl-chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 120° (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 225). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Löst sich in siedender verdünnter Salzsäure. — $2C_{10}H_7NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{11}ONCl_2 = CH_3 \cdot C_9H_4Cl_2N(CH_3) \cdot OH$. — **Jodid** $C_{11}H_{10}Cl_2N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dichlor-6-methyl-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ED., EK., *J. pr.* [2] **66**, 226). Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol).

2.3.4-Trichlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_6NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-mono-p-toluidid (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **17**, 740) oder von saurem malonsaurem p-Toluidin (R., H., *B.* **18**, 2979) mit Phosphorpentachlorid in Benzol. — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Mit Wasserdampf destillierbar. Löslich in Alkohol, Ligroin, Eisessig, Äther und Benzol. — Geht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in 3.4-Dichlor-2-oxy-6-methyl-chinolin über. Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung zunächst auf 100°, schließlich auf 130° 3-Chlor-2.4-diäthoxy-6-methyl-chinolin.

x.x.x-Trichlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_6NCl_3 = CH_3 \cdot C_9H_3Cl_3N$. *B.* Neben p-Toluthiochinanthren (Syst. No. 4633) und x.x-Dichlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen von 6-Methyl-chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 120° (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 225, 226). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°. Unlöslich in Salzsäure.

x-Brom-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NBr = CH_3 \cdot C_9H_5BrN$. *B.* Bei Einw. von Schwefelbromür auf 6-Methyl-chinolin bei 120° (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°. Mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_{10}H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

x.x-Dibrom-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7NBr_2 = CH_3 \cdot C_9H_4Br_2N$. *B.* Bei Einw. von Brom auf schwefelsaures 6-Methyl-chinolin in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) zuerst in der Kälte, schließlich bei Wasserbadtemperatur (ED., EK., *J. pr.* [2] **66**, 227). — Nadeln (aus Eisessig). F: 135—136°. — $2C_{10}H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle.

8-Jod-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 8-Amino-6-methyl-chinolin mit Natriumnitrit und Salzsäure und versetzt die Diazoniumsalz-Lösung allmählich mit Kaliumjodid-Lösung (WILLGERODT, *B.* **38**, 1806). — Säulen (aus Alkohol). F: 66°. — $C_{10}H_8NI + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. — $C_{10}H_8NI + HNO_3$. Gelbe Krystalle. F: 151°. — $C_{10}H_8NI + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln. F: 180°. — $2C_{10}H_8NI + H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 112°. — $2C_{10}H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 226° (Zers.).

8-Jodoso-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8ONI = NC_9H_5(CH_3) \cdot IO$. *B.* Das salzsaure Salz $NC_9H_5(CH_3) \cdot ICl_2$ entsteht beim Einleiten von trocknem Chlor in eine gekühlte Lösung von 8-Jod-6-methyl-chinolin in Eisessig; es liefert beim Verreiben mit 10%iger Natronlauge 8-Jodoso-6-methyl-chinolin (WILLGERODT, *B.* **38**, 1807). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Sintert bei 125° und schmilzt unter Verpuffung bei 175°. — **Salzsaures Salz, [6-Methyl-chinolyl-(8)]-jodidchlorid** $NC_{10}H_8 \cdot ICl_2$. Gelbe Krystalle. F: 138° (Zers.). — **Basisches Sulfat** $NC_{10}H_8 \cdot I(OH) \cdot SO_4H$. Krystallinisches Pulver. F: 102° (Zers.). — **Basisches**

Nitrat $NC_{10}H_8 \cdot I(OH) \cdot NO_3$. Gelbes Pulver. Verpufft bei 130°. — Basisches Acetat $NC_{10}H_8 \cdot I(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 186° (Zers.).

8-Jodo-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2NI = NC_9H_5(CH_3) \cdot IO_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Suspension von 8-Jodoso-6-methyl-chinolin in Wasser (WILLGERODT, *B.* **38**, 1808). — Krystalle (aus Wasser), die bei 187° heftig explodieren. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Eisessig.

p-Tolyl-[6-methyl-chinolyl-(8)]-jodoniumhydroxyd $C_{17}H_{16}ONI = NC_9H_5(CH_3) \cdot I(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 8-Jodoso-6-methyl-chinolin und p-Jodo-toluol mit Silberoxyd und Wasser (WILLGERODT, *B.* **38**, 1810). — Die freie Base ist nur in Lösung bekannt. — $C_{17}H_{15}NI \cdot Cl$. Nadeln. F: 194°. Leicht zersetzlich. — $C_{17}H_{15}NI \cdot Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}NI \cdot I$. Niederschlag. F: ca. 157° (Zers.). — $(C_{17}H_{15}NI)_2Cr_2O_7$. Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 160°. — $2C_{17}H_{15}NI \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 226°.

Bis-[6-methyl-chinolyl-(8)]-jodoniumhydroxyd $C_{20}H_{17}ON_2I = [NC_9H_5(CH_3)]_2I \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 8-Jodoso-6-methyl-chinolin und 8-Jodo-6-methyl-chinolin mit Silberoxyd und Wasser (W., *B.* **38**, 1809). Die freie Base wurde nur in Lösung erhalten. — $C_{20}H_{16}N_2I \cdot Cl$. Nadeln. F: 186°. — $C_{20}H_{16}N_2I \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. — $C_{20}H_{16}N_2I \cdot I$. Gelber Niederschlag. F: 162°. — $(C_{20}H_{16}N_2I)_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 190°. — $C_{20}H_{16}N_2I \cdot Cl + HgCl_2$. Niederschlag. F: 144° (Zers.). — $2C_{20}H_{16}N_2I \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 190°.

x.x-Dijod-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7NI_2 = CH_3 \cdot C_9H_4I_2N$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus schwefelsaurem 6-Methyl-chinolin und pulverisiertem Jod in gekühlte rauchende Schwefelsäure (50% SO_3) und Erhitzen auf dem Wasserbad (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. — $2C_{10}H_7NI_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

5-Nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Methyl-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3655, 3656). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (N., T.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Wasser (N., T.). Schwache Base; die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert (N., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 5-Amino-6-methyl-chinolin (N., T.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung erhält man 5-Amino-6-methyl-chinolin (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579), während in schwefelsaurer Lösung schwefelsaures 5-Amino-8-oxy-6-methyl-chinolin (Syst. No. 3423) entsteht (GATTERMANN, *B.* **27**, 1941; BAYER & Co., D.R.P. 80978; *Frdl.* **4**, 57).

O_2N; CH_3; N

Hydroxymethylat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_9H_5(NO_2)N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Nitro-6-methyl-chinolin mit Methyljodid auf 110° (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3657). Das Nitrat erhält man beim Behandeln von 1.6-Dimethyl-chinoliniumnitrat mit Salpeterschwefelsäure (DECKER, *B.* **38**, 1279). — Das Jodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 5-Nitro-6-methyl-carbostyril (DE., *J. pr.* [2] **45**, 177). — Jodid $C_{11}H_{11}O_2N_2 \cdot I$. Krystalle. Monoklin prismatisch (JERSCHOFF, *Z. Kr.* **42**, 288; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 757). Schmeckt äußerst bitter (N., T.). F: 189—190°; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (N., T.).

8-Nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Pikrinsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3669) oder Arsenpentoxyd (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 702). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 122° (N., T.; B., McC.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (N., T.).

CH_3; N; O_2N

5(?)-Brom-8-nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-6-methyl-chinolin mit Brom und etwas Wasser im Rohr auf 130° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 224; *C.* **1910 II**, 95). — Säulen (aus Alkohol + Äther + Benzol). F: 185—186°.

(?) Br; CH_3; N; O_2N

x-Jod-x-nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2I = CH_3 \cdot C_9H_4I(NO_2)N$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dijod-6-methyl-chinolin (s. o.) mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (EDINGER, EKELEY, *J. pr.* [2] **66**, 229). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 133°.

7. ***7-Methyl-chinolin, m-Methyl-chinolin, m-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von m-Nitro-toluol (SKRAUP, *M.* **3**, 382) oder o-Nitro-phenol (SKRAUP, BRUNNER, *M.* **7**, 140). — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20° (SK., *M.* **3**, 382). F: +39° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 257,6° (korr.) (J.); Kp: 251,5—252,5° (SK., zitiert bei BRÜHL, *Ph. Ch.*

CH_3; N

22, 385); Kp_{18}: 144° (BRÜHL). D_0^0: 1,084; D_{20}^{20}: 1,072 (SK., *M*. **3**, 383); D_4^{20}: 1,0609 (J.); $D^{20,8}$: 1,0670 (BRÜHL); D_{50}^{50}: 1,058 (SK., *M*. **3**, 383). n_D^{20}: 1,6150 (J.); $n_\alpha^{20,8}$: 1,6068; $n_D^{20,8}$: 1,6149; $n_\beta^{20,8}$: 1,6366; $n_\gamma^{20,8}$: 1,6568 (BRÜHL). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8 \times 10^{-9}$ (J.). — Liefert beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure im Druckrohr auf 150° Chinolin-carbonsäure-(7) (SK., BRUNNER). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 288) (CYBULSKI, Ж. **35**, 222). Geschwindigkeit der Vereinigung mit Methylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, Ж. **34**, 415; *C.* **1902** II, 86. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Färbt sich am Licht rot (SK., *M*. **3**, 383). — $C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Krystalle (SK.). — $2C_{10}H_9N + 3H_2SO_4$ (bei 100°). Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in verd. Alkohol (SK.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (SK.). F: 223—224° (SK., BRUNNER). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 237° (SK., BR.).

Hydroxymethylat, 1.7-Dimethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Aufbewahren von 7-Methylchinolin in Äther mit Methyljodid im geschlossenen Gefäß (SKRAUP, *M*. **3**, 384). Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

8. ***8-Methyl-chinolin, o-Methyl-chinolin, o-Toluchinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von o-Nitro-toluol (SKRAUP, *M*. **2**, 153) oder Arsensäure (KNUEPPEL, *B*. **29**, 705). Beim Erhitzen von 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit einer konzentrierten Mercuriacetat-Lösung (TAFEL, *B*. **27**, 825). Bei der Destillation von 8-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5) mit Kalk (LELLMANN, ALT, *A*. **237**, 311). — Chinolinähnlich riechende Flüssigkeit, die in Äther-Kohlensäure-Kältemischung nicht erstarrt (SK.). Kp_{760}: 247,8° (korr.) (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135); $Kp_{751,3}$: 247,3—248,3° (korr.); Kp_{34}: 143° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 385). D_0^0: 1,0852; D_{20}^{20}: 1,0734 (SK.); D_4^{20}: 1,0719 (J.); $D_4^{20,8}$: 1,0722 (BR.); D_{50}^{50}: 1,0586 (SK.). n_D^{20}: 1,6164 (J.); $n_\alpha^{20,8}$: 1,6081; $n_D^{20,8}$: 1,6162; $n_\beta^{20,8}$: 1,6377; $n_\gamma^{20,8}$: 1,6576 (BR.). Mischbar mit Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser (SK.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1 \times 10^{-9}$ (J.). Leuchtet stark beim Schütteln in heißer Kalilauge mit Luft; diese Luminescenz wird durch Zusatz von Bromwasser verstärkt (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 92). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad Chinolinsäure (Syst. No. 3279) (SK.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 288) (ZIEGLER, *B*. **21**, 866; BAMBERGER, WULZ, *B*. **24**, 2061). Das Perbromid (s. u.) liefert beim Erhitzen auf 180° 8-Brommethyl-chinolin und 3-Brom-8-brommethyl-chinolin; verwendet man anstatt Schwefelsäure starke Salzsäure, so erhält man 8-Chlormethyl-chinolin und 3-Brom-8-chlormethyl-chinolin (HOWITZ, NÖTHER, *B*. **39**, 2706; vgl. CLAUS, D. R. P. 98272; *C.* **1898** II, 744; *Frdl* **5**, 912). 8-Methyl-chinolin liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,89) auf 135—140° 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) (HERZFELD, *B*. **17**, 905, 1550; vgl. LELLMANN, ZIEMSSEN, *B*. **24**, 2117). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf 160—170° dimeres (?) Thiochinanthren (F: oberhalb 360°) (Syst. No. 4633); dieses entsteht auch neben 6.8-Dichlor-chinolin und x.x.x.x-Tetrachlor-chinolin (S. 362) beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit Schwefeldichlorid SCl_2 auf 140—150° (EDINGER, *J. pr.* [2] **56**, 275; *B*. **30**, 2419). — $C_{10}H_9N + HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Durchsichtige Prismen. Verflüchtigt sich beim Erhitzen auf 105° (SK.). — Perbromid $C_{10}H_9N + HBr + 2Br$. Orangefarbene, krystallinische Masse. F: 124°; zersetzt sich bei ca. 140° (CLAUS). — $C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (SK.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe Prismen (SK.). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 200°; schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (SK.).

Hydroxymethylat, 1.8-Dimethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (SKRAUP, *M*. **2**, 156). Das Nitrat erhält man beim Eintragen von 1.8-Dimethyl-chinoliniumjodid in Salpetersäure (D: 1,4) (DECKER, *B*. **38**, 1278). — Das Nitrat liefert bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure und nachfolgender Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 5-Nitro-1.8-dimethyl-carbostyril (Syst. No. 3184) (D., *B*. **38**, 1279; vgl. D., *B*. **38**, 1153). Das Jodid gibt beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad N-Methyl-tetrahydro-o-toluchinolin (S. 288) (FREUND, *B*. **37**, 22). Überführung in Farbstoffe durch Behandeln des Jodids mit alkoh. Alkali: Höchster Farbw., D.R.P. 154448; *Frdl.* **7**, 326; *C.* **1904** II, 967. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (SK.). — Nitrat $C_{11}H_{12}N \cdot NO_3$. Krystalle. F: ca. 72°; sehr leicht löslich in Wasser (D., *B*. **38**, 1278).

2-Chlor-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dimethyl-carbostyril mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 140—150° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3678). — Schwach aromatisch riechende Nadeln (aus Äther). F: 61°. Kp_{734}: 286°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Die verdünnten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der mineralsauren Salze fluorescieren bläulich. — Gibt beim Kochen mit Alkalien oder beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 130° 8-Methyl-carbostyril. Liefert beim Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak auf 200° 2-Amino-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3396). — $C_{10}H_8NCl + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

8[1]-Chlor-8-methyl-chinolin, 8-Chlormethyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin-perbromid zuerst für sich auf 180°, schließlich mit konz. Salzsäure auf 150° (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2708; CLAUS, D.R.P. 98272; *Frdl.* **5**, 912). — Nadeln oder Tafeln (aus Petroläther). F: 56°. — Liefert beim Nitrieren 5-Nitro-8-chlormethyl-chinolin.

2.3.4-Trichlor-8-methyl-chinolin $C_{10}H_6NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-4-oxy-8-methyl-chinolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 125° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2985). In geringer Menge neben Dichloressigsäure-o-toluidid und 2.3-Dichlor-4-oxy-8-methyl-chinolin beim Behandeln von saurem malonsaurem o-Toluidin mit Phosphorpentachlorid in Benzol (R., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180° 3.4-Dichlor-2-oxy-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3114).

6-Brom-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-amino-toluol mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von o-Nitro-phenol auf 160—180° (ALT, *A.* **252**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 59°. Kp: 289—290°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure 6-Brom-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 289). — $C_{10}H_8NBr + HCl + H_2O$. Verliert beim Erwärmen auf 60° das Krystallwasser. — $2C_{10}H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, schwer lösliche Nadeln. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln. F: 224°. Schwer löslich.

8[1]-Brom-8-methyl-chinolin, 8-Brommethyl-chinolin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Brom-8-brommethyl-chinolin beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin-perbromid auf 180°; man trennt die beiden Basen durch Auflösen in ca. 60%iger Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel Wasser, wobei sich 3-Brom-8-brommethyl-chinolin abscheidet; aus dem Filtrat gewinnt man 8-Brommethyl-chinolin durch Fällen mit Natronlauge (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2709). — Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 84°. — Gibt beim Nitrieren 8[1]-Brom-5-nitro-8-methyl-chinolin. — $C_{10}H_8NBr + HBr$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 320°.

8[1]-Chlor-3-brom-8-methyl-chinolin, 3-Brom-8-chlormethyl-chinolin $C_{10}H_7NClBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2708, 2709. — *B.* Beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin-perbromid zuerst für sich, dann mit Brom auf 180° und Auflösen des Reaktionsprodukts in Salzsäure (HOWITZ, SCHWENK, *B.* **38**, 1284; vgl. CLAUS, D.R.P. 98272; *Frdl.* **5**, 912). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°; leicht löslich in heißem Alkohol (H., SCH.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Brom-8-oxymethyl-chinolin (Syst. No. 3114) (H., SCH.). — $2C_{10}H_7NClBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (H., SCH.).

3.8[1]-Dibrom-8-methyl-chinolin, 3-Brom-8-brommethyl-chinolin $C_{10}H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. bei 8-Brommethyl-chinolin. — Blättchen (aus Alkohol). F: 145° (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2710).

8[1]-Jod-8-methyl-chinolin, 8-Jodmethyl-chinolin $C_{10}H_8NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlormethyl-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 80° (HOWITZ, *B.* **35**, 1273; vgl. H., NÖTHER, *B.* **39**, 2709, 2711). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (H.). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,25—1,3) Chinolin-aldehyd-(8) (Syst. No. 3185) (H.).

x-Jod-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8NI = CH_3 \cdot C_9H_5IN$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von konz. Kaliumjodid-Lösung im Rohr auf 160—170° (LA COSTE, *B.* **18**, 785). — Nadeln. F: 73—74°. — $2C_{10}H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich.

x.x-Dijod-8-methyl-chinolin $C_{10}H_7NI_2 = CH_3 \cdot C_9H_4I_2N$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus schwefelsaurem 8-Methyl-chinolin und gepulvertem Jod in rauchende Schwefelsäure (50% SO_3) und Erhitzen auf dem Dampfbad (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2891). — Nadeln (aus Xylol). F: 171°. — Läßt sich beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 100° in x.x-Dijod-x-nitro-chinolin vom Schmelzpunkt 206° überführen. — $C_{10}H_7NI_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. — $2C_{10}H_7NI_2 + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

5-Nitro-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 8-Methyl-chinolin mit Salpeterschwefelsäure oder beim Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Pikrinsäure auf 160° (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3673). Das nicht näher beschriebene 5-Nitro-1.8-dimethyl-chinoliniumnitrat entsteht beim Behandeln von 1.8-Dimethyl-chinoliniumnitrat mit Salpeterschwefelsäure (DECKER, *B.* **38**, 1279). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (N., T.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (N., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure 5-Amino-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3396); bei der Anwendung von Salzsäure bilden sich daneben 8.8'-Dimethyl-5.5'-azochinolin (Syst. No. 3448) und 8.8'-Dimethyl-5.5'-azoxychinolin (Syst. No. 3450) (N., T.). Die beiden letztgenannten Verbindungen erhält man bei der elektrolytischen Reduktion von 5-Nitro-8-methyl-chinolin in alkal. Lösung (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579); bei der elektrolytischen Reduktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung entsteht schwefelsaures 5-Amino-x-oxy-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3423) (BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Zeigt beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd in sehr verdünnter alkoholischer Lösung zuerst eine gelbe, dann grünliche und schließlich fuchsinrote Färbung (N., T.).

8¹-Chlor-5-nitro-8-methyl-chinolin, 5-Nitro-8-chlormethyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 8-Chlormethyl-chinolin (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2706). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumjodid in alkoh. Lösung 5-Nitro-8-jodmethyl-chinolin.

8¹-Brom-5-nitro-8-methyl-chinolin, 5-Nitro-8-brommethyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 8-Brommethyl-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2710). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 116°.

8¹-Jod-5-nitro-8-methyl-chinolin, 5-Nitro-8-jodmethyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-8-chlormethyl-chinolin mit Kaliumjodid in Alkohol (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2711). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Färbt sich am Licht dunkel. — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure 5-Nitro-chinolin-aldehyd-(8) (Syst. No. 3185).

6-Nitro-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-toluol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl + H_2O$. Krystalldrusen. — $2C_{10}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

2-Chlor-x-nitro-8-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_9H_4Cl(NO_2)N$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-8-methyl-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, *B.* **35**, 3679). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 232°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Chlor-x-amino-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3396).

9. ***1-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Acetophenon mit Amino-acetal in heißer konzentrierter Schwefelsäure (POMERANZ, *M.* **15**, 304; Höchster Farbw., D. R. P. 80044; *Frdl.* **4**, 1148). Bei der Zinkstaub-Destillation von Papaverolin (Syst. No. 3176) (KRAUSS, *M.* **11**, 358, 360, 361). — Flüssigkeit. Riecht wie Chinolin (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 386). F: 10,1° bis 10,4° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760}: 255,3° (korr.) (J.); Kp: 248° (P.). D_4^{20}: 1,0777 (J.); $D_4^{20,5}$: 1,0763 (B.). n_D^{20}: 1,6153 (J.); $n_\alpha^{20,5}$: 1,6017; $n_D^{20,5}$: 1,6095; $n_\beta^{20,5}$: 1,6301 (B.). — $C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Prismen. F: 246—247° (P.). — $2C_{10}H_9N + H_2Cr_2O_7$. Gelbrote Prismen (aus wäßr. Lösung). Zersetzungspunkt: 145°; schwer löslich in Wasser (P.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. F: 229° (K.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Hellrote Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser; verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 210° (P.). — Pikrat. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. F: 209—210°; ziemlich schwer löslich in Wasser (K.).

10. ***3-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-methyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3570). Bei der Zinkstaub-Destillation von 3-Methyl-isocarbostyril (Syst. No. 3114) (G., N.; Höchster Farbw., D. R. P. 69138; *Frdl.* **3**, 968). Bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure auf 1.4-Dichlor-3-methyl-isochinolin bei 240° (G., COLMAN, *B.* **33**, 993). — Krystalle (aus Äther). Riecht wie Chinolin (G., N.). F: 64,7° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135), 68° (G., N.). Kp_{760}: 252,3° (J.); Kp_{761}: 246° (G., N.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4 \times 10^{-9}$ (J.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 195° (Zers.) (G., N.). — Pikrat. Nadeln. F: 197—198°; sehr schwer löslich in Wasser (G., N.).

1-Chlor-3-methyl-isochinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-isocarbostyril (Syst. No. 3114) mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3569). — Krystalle. F: 35—36°. Kp_{757}: 280—281°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr 3-Methyl-isochinolin.

1.4-Dichlor-3-methyl-isochinolin $C_{10}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 1-Chlor-4-oxy-3-methyl-isochinolin beim Erhitzen von wasserfreiem 1.4-Dioxy-3-methyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf 150—160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 991, 992, 993). — Krystallinische Masse. F: 95—95,5°. Kp_{768}: 300—312°. — Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei ca. 240° 3-Methyl-isochinolin. Beim Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100° erhält man 4-Chlor-1-methoxy-3-methyl-isochinolin.

11. ***4-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Zinkstaub-Destillation von [α.α-Dimethyl-homophthalsäure]-imid bezw. N-Methyl-[α.α-dimethyl-homophthalsäure]-imid (Syst. No. 3221) (LE BLANC, *B.* **21**, 2300). — Flüssigkeit, die bei —75° nicht erstarrt. Kp: 256°. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Bräunlichrote Krystalle. F: 253,5°. — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 194—195°.

1.3-Dichlor-4-methyl-isochinolin $C_{10}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Chlor-3-oxy-4-methyl-isochinolin beim Erhitzen von [α-Methyl-homophthalsäure]-imid (Syst. No. 3137) mit Phosphoroxychlorid auf 190—200° (GABRIEL, *B.* **20**, 2504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102.

12. ***6-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 4-Methyl-benzaldehyd mit Aminoacetal und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Phosphoroxychlorid (POMERANZ, *M.* **18**, 3). — Krystalle. F: 83°. Kp: 263—264°. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Verliert bei 110° das Krystallwasser. — Pikrat. F: 212°.

13. ***7-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-7-methyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3549). — Farblose, isochinolinähnlich riechende Masse. F: 66°. — Dichromat. Krystalle. F: 126°. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. F: 225° (Zers.). — Pikrat. F: 197°.

1-Chlor-7-methyl-isochinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-7-methyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3548). — Hellgelbes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor 7-Methyl-isochinolin. — Pikrat. F: 141°.

14. ***8-Methyl-isochinolin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2-Methyl-benzaldehyd mit Aminoacetal und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid (POMERANZ, *M.* **18**, 2). — Isochinolinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 258°. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellrote Nadeln. Verliert bei 110° das Krystallwasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204—205°.

3. Stammkerne $C_{11}H_{11}N$.

1. ***2-o-Tolyl-pyrrol, α-o-Tolyl-pyrrol*** $C_{11}H_{11}N = \begin{matrix} HC & — & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von N-o-Tolyl-pyrrol durch ein rotglühendes Glasrohr (PICTET, *B.* **37**, 2796). — Kp: 284°.

2. ***2-p-Tolyl-pyrrol, α-p-Tolyl-pyrrol*** $C_{11}H_{11}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ HC \cdot NH \cdot & & C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von N-p-Tolyl-pyrrol durch ein rotglühendes Glasrohr (PICTET, *B.* **37**, 2796). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 153°. Kp: 294°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

3. ***2-Methyl-5-phenyl-pyrrol, α-Methyl-α'-phenyl-pyrrol*** $C_{11}H_{11}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt Phenacylaceton mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 150° im Rohr (PAAL, *B.* **18**, 370) oder kocht es mit Eisessig und Ammoniumacetat (ANGELICO, CALVELLO, *G.* **31** II, 13). Beim Kochen von 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester mit $10^0/_0$iger Kalilauge oder beim Erhitzen von 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4) mit Wasser (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3884). — Blätter. F: 101° (P.), 103° (B., F.). Sublimiert unter teilweiser Verkohlung; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig; unverändert löslich in heißer rauchender Salzsäure und kalter konzentrierter Schwefelsäure (P.). — Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung das Dioxim des Phenacylacetons (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1791; *G.* **21** I, 245). — Versetzt man die Lösung in Eisessig mit einer Lösung von Isatin in konz. Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit purpurrot (P.). — Das Pikrat bildet dunkelrote Krystalle, die schon durch kaltes Wasser zerlegt werden (P.).

1-Allyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{14}H_{15}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 1-Allyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2595). — Blätter. F: 52°; Kp: 277—278°. Die Schmelze fluoresciert blau. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol $C_{17}H_{15}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2596) oder von 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1928) über den Schmelzpunkt. — Tafeln (aus Benzol oder Ligroin); F: 84°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (L., P.).

1-o-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{18}H_{17}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 1-o-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2596). — Blätter. F: 44°. Kp: 325—328°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{18}H_{17}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2597). — Tafeln (aus Ligroin). F: 91°. Siedet oberhalb 350°. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

1-α-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{21}H_{17}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_{10}H_7) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-α-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) über den Schmelzpunkt (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2598). — Blättchen. F: 74°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin.

1-β-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{21}H_{17}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_{10}H_7) \cdot & & C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2599). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin.

4. ***2-Äthyl-chinolin, α-Äthyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Äthyl-chinolin beim Erhitzen von N-Äthyl-chinoliniumjodid auf 280—290° (REHER, *B.* **19**, 2996). Bei der Destillation von 2-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, *A.* **242**, 272). — Hygroskopische Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch. Kp: 256,6—258,6° (korr.) (R., *B.* **20**, 2734). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform (R., *B.* **19**, 2996). — Wird von CrO_3 in schwefelsaurer Lösung zu Chinolin-carbonsäure-(2) oxydiert (R., *B.* **19**, 2998). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung entsteht 2-Propionylamino-benzoesäure (v. MILLER, *B.* **24**, 1910). Liefert beim Erwärmen

mit Zinn und Salzsäure 2-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (R., *B.* **19**, 2998). Bei 48-stündigem Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 100° erhält man 2-[β.β'-Dioxy-tert.-butyl]-chinolin (Syst. No. 3137) (KOENIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4327; K., *B.* **34**, 4323). Mit Methyljodid entsteht ein Jodmethylat, das aus Alkohol in gelbgrünen Nadeln krystallisiert und bei 180° schmilzt (D.). — $C_{11}H_{11}N + HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 142° (R., *B.* **19**, 2997). — $C_{11}H_{11}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 118° (R., *B.* **19**, 2996). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (R., *B.* **19**, 2997). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Salzsäure) (R., *B.* **19**, 2997), orangerote Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser); schwer löslich in Wasser (D.). F: 189° (Zers.) (R., *B.* **20**, 2734). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 146—147° (R., *B.* **19**, 2997), 148° (D.). Schwer löslich in Wasser (D.).

5. ***3-Äthyl-chinolin, β-Äthyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-äthyl-chinolin mit Eisessig-Jodwasserstoff im Rohr auf 240° (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 121). Bei der trocknen Destillation von 3-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(2) (KAHN, *B.* **18**, 3370). — Schwach chinolinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{718}: 265° (K.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(3) (RIEDEL, *B.* **16**, 1613). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallwasserhaltige (?), orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (B., J.; K.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 163° (K.).

2-Chlor-3-äthyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 2-Oxy-3-äthyl-3.4-dihydro-chinolin bei 140° (BAEYER, JACKSON, *B.* **13**, 120). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser. — $2C_{11}H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch heißes Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt

6. ***4-Äthyl-chinolin, γ-Äthyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Äthyl-chinolin beim Erhitzen von N-Äthyl-chinoliniumjodid auf 280—290° (REHER, *B.* **19**, 2996; vgl. BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 94; *Bl.* [4] **3**, 659). Bei der Einw. von 1 Mol Äthyl-β-chloräthyl-keton auf 2 Mol Anilin und 1 Mol Anilin-hydrochlorid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (B., M., *C. r.* **144**, 93, 94; *Bl.* [4] **3**, 662, 667). Aus Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton und Anilin-hydrochlorid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (B., M., *C. r.* **144**, 94; *Bl.* [4] **3**, 665). — Kp: 271—274° (korr.) (R., *B.* **20**, 2734); Kp_9: 134° (B., M., *Bl.* [4] **3**, 668). — Liefert bei der Einw. von Chromsäure in verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4) (R., *B.* **19**, 3000; B., M.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht eine bei 271—275° siedende Base (R., *B.* **19**, 3000). Durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 260° erhält man 4-Äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x) (R., *B.* **19**, 3001). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser; zerfließt an der Luft (R., *B.* **19**, 2999). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Braune Nadeln (aus Wasser). F: 94° (B., M., *Bl.* [4] **3**, 668). — $C_{11}H_{11}N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5°. Leicht löslich in Wasser (R., *B.* **19**, 2999). — $C_{11}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (B., M., *Bl.* [4] **3**, 668). — Zinkdoppelsalz. Nadeln. F: 195° (R., *B.* **20**, 2734). — $C_{11}H_{11}N + HBr + CdBr_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 204° (B., M., *Bl.* [4] **3**, 669). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (B., M., *Bl.* [4] **3**, 669). — $C_{11}H_{11}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 154°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem salzsäurehaltigem Wasser (R., *B.* **19**, 2999). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 203° (Zers.) (R., *B.* **20**, 2734), 208° (Zers.) (B., M., *Bl.* [4] **3**, 668). Schwerer löslich in Salzsäure als das Chloroplatinat des 2-Äthyl-chinolins (R.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 178—180° (Zers.) (R., *B.* **19**, 3000), ca. 192° (Zers.) (B., M., *Bl.* [4] **3**, 668). Sehr schwer löslich in Alkohol (B., M.).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Umsetzung von 4-Äthyl-chinolin mit Methyljodid bei 100° ohne Lösungsmittel (REHER, *B.* **19**, 3000) oder in Methanol (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 669). — Jodid. Gelbe Krystalle. F: 149° (R.). Sehr zersetzlich (B., M.). — Perjodid $C_{12}H_{14}N \cdot I + 2I$. Braune Krystalle. F: 120—121° (B., M.).

7. ***2.3-Dimethyl-chinolin, α.β-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt ein bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigtes Gemisch von Isobutyraldehyd und Methylal mit Anilin und konz. Salzsäure, befreit das Reaktionsprodukt mit Hilfe von Wasserdampf vom Anilin und erwärmt es mit Zinkchlorid (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1935; ROHDE, *B.* **67** [1934], 431; vgl. Bd. XII, S. 81, 133). Beim Erwärmen von 1 Mol α.β-Dimethyl-acrolein mit 4 Mol salzsaurem Anilin und 4 Mol konz. Salzsäure auf 80—85° (R., *B.* **20**, 1912). In kleiner Menge

beim Erhitzen eines Gemisches aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Anilin und konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (R., *B.* **20**, 1914). Man fügt zu einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd und überschüssigem Methyläthylketon einige Tropfen verd. Natronlauge (ELIASBERG, FRIEDLAENDER, *B.* **25**, 1754). Beim Destillieren von 2.3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Kalk (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 315) oder von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) mit Natronkalk (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 475). Beim Überleiten von Acridin über Nickel im Wasserstoffstrom bei 250—270° (PADOA, FABRIS, *R. A. L.* [5] **16** I, 922; *G.* **38** I, 234). — Rhombische Krystalle (R., *B.* **22**, 269; **67**, 431). Riecht chinaldinähnlich (E., F.). F: 68—69° (PF.). Kp_{729}: 261° (unkorr.) (R., *B.* **22**, 269). Etwas löslich in Wasser, löslich in Äther, Ligroin und Chinaldin, sehr leicht löslich in Alkohol (R., *B.* **20**, 1913). — Bei der Einw. von 2 Mol Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (R., *B.* 22, 267). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (FERRATINI, *G.* 23 II, 112; *B.* **26**, 1811). Liefert bei längerem Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 100° 3-Methyl-2-[β.β'-dioxy-isopropyl]-chinolin (KOENIGS, STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4331; vgl. K., *B.* **34**, 4323). Bei 24-stündigem Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Benzil auf 100° entsteht die Base $C_{25}H_{19}ON$; bei 150° erhält man die Verbindung $(C_{25}H_{19}ON)_x$ (s. u.) (R., *B.* **22**, 268). — $C_{11}H_{11}N + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., *B.* **22**, 270). — $C_{11}H_{11}N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (R., *B.* **22**, 270). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Spieße (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 150° und 185° (R., *B.* **22**, 270). — $C_{11}H_{11}N + HNO_3$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., *B.* **22**, 270). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (R., *B.* **20**, 1913; **22**, 270; PF.). Zersetzt sich von ca. 227° (FERR.), 230° (R., *B.* **22**, 270) an. Schwer löslich in Wasser; löslich in Salzsäure (FERR.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (v. M., K.; P., F.), 225° (R., *B.* **20**, 1914; **22**, 270), 229° (PF.).

Verbindung $C_{25}H_{19}ON$. *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chinolin mit 1 Mol Benzil auf 100° (ROHDE, *B.* **22**, 268; vgl. *B.* **20**, 1915). — F: 176°. Die Lösungen der Salze fluorescieren intensiv grün. — Geht bei 180° allmählich in die Verbindung $(C_{25}H_{19}ON)_x$ über.

Verbindung $(C_{25}H_{19}ON)_x$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der Verbindung $C_{25}H_{19}ON$ (s. o.) auf 180° oder direkt aus 2.3-Dimethyl-chinolin und Benzil bei 150° (ROHDE, *B.* **22**, 269). — Gelbe Krystalle. F: 240°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Kaum basisch.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-chinolin und überschüssigem Methyljodid bei 40—50° (ROHDE, *B.* **22**, 271). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Die Schmelze ist rot. Löslich in Wasser und Alkohol.

8. ***2.4-Dimethyl-chinolin, α.γ-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute durch längeres Erhitzen von Anilin-hydrochlorid und Aceton im Rohr auf 180° (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 48; **33**, 395; ENGLER, RIEHM, *B.* **18**, 2245; R., *A.* **238**, 4; Höchster Farbw., D.R.P. 32961; *Frdl.* **1**, 191). Beim Erhitzen von Acetanilid und Aceton mit Zinkchlorid (R., *A.* **238**, 9) sowie von Anilin-hydrochlorid und Mesityloxyd auf 130° (E., R., *B.* **18**, 2248; R., *A.* **238**, 7; B., *J. pr.* [2] **33**, 398). Entsteht in guter Ausbeute, wenn man ein Gemisch aus Paraldehyd und Aceton mit Chlorwasserstoff in der Kälte sättigt und es mit Anilin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt (B., *J. pr.* [2] **33**, 401; Höchster Farbw., D.R.P. 35133; *Frdl.* **1**, 192). Aus 2-Amino-acetophenon, Aceton und Natronlauge (O. FISCHER, *B.* **19**, 1037). Bei kurzem Erwärmen von Acetylaceton-monoanil mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (COMBES, *Bl.* [2] **49**, 90; KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1326). Bei der Destillation von salzsaurem 2.3.3-Trimethyl-indolin (S. 295) über Zinkstaub (FERRATINI, *G.* **23** II, 117; *B.* **26**, 1812; CIAMICIAN, PICCININI, *B.* **29**, 2466; *G.* **27** I, 72). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Quecksilberacetat in Wasser auf 150° (CI., PIC., *B.* **29**, 2466). — Chinolinähnlich riechendes Öl. Kp: 264—265° (unkorr.) (B., *J. pr.* [2] **33**, 402); Kp_{758}: 264—266° (FERR.). D^{15}: 1,0611 (B.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (B., *J. pr.* [2] **33**, 411; H. F., D.R.P. 35133; *Frdl.* **1**, 192), mit Permanganat in Pottasche-Lösung 4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6) (v. MILLER, *B.* **24**, 1913; vgl. B., *J. pr.* [2] **33**, 416). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen des 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins (FERR., *G.* **23** II, 122; *B.* **26**, 1814; vgl. THOMAS, *Soc.* **101** [1912], 726). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 100—130° erhält man 2.4-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(x) (B., *J. pr.* [2] **33**, 408). Gibt mit 1 Mol Formaldehyd beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-chinolin, mit 2 Mol

Formaldehyd 4-Methyl-2-[β.β'-dioxy-isopropyl]-chinolin (K., M.). Beim Erhitzen mit Chloral in Amylacetat auf 130—140° entsteht 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (Syst. No. 3114) (K., M.). Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid γ-Methyl-chinophthalon (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3228) (B., *J. pr.* [2] **33**, 407; K., M.). — Die Lösungen der Salze fluorescieren stark (Riehm, *A.* **238**, 6) und schmecken intensiv bitter (E., R., *B.* **18**, 2248). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Nadeln (durch Sublimation). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (E., R., *B.* **18**, 2247). — $C_{11}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol) (B., *J. pr.* [2] **33**, 405). F: 225—228° (Zers.) (E., R.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (E., R.). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 172° (Zers.) (B., *J. pr.* [2] **33**, 404). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (E., R.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + ZnCl_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ist bei 200° noch nicht geschmolzen (B., *J. pr.* [2] **33**, 405). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbene Nadeln ohne Krystallwasser oder rötlichgelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Salzsäure). F: 229° (B., *J. pr.* [2] **33**, 403). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln, wahrscheinlich monoklin (Ferr., *G.* **23** II, 119; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 743; s. a. B., *J. pr.* [2] **31**, 48; **33**, 404). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 193,5° (Zers.) (Ferr., *G.* **23** II, 119; *B.* **26**, 1813); F: 194,5° (Ci., Pic., *B.* **29**, 2466). Schwer löslich in siedendem Alkohol (B., *J. pr.* [2] **33**, 404).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin und Methyljodid in Äther bei Zimmertemperatur (Beyer, *J. pr.* [2] **33**, 406). Nadeln. F: 225—226° (Be.), 252—253° (Ferratini, *G.* **23** II, 120; *B.* **26**, 1813). Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (Be.). Verwandelt sich in Gegenwart von Alkali an der Luft in einen alkohollöslichen blauen Cyaninfarbstoff (Be.; Book, Auerbach, *B.* **38**, 3805).

Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin und Äthyljodid in Äther bei 100° im Rohr (Beyer, *J. pr.* [2] **33**, 406). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert unter den gleichen Bedingungen wie das Jodmethylat einen Farbstoff.

3-Chlor-2.4-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-indolenin und Natriumäthylat in Alkohol bei 100° im Rohr (Plancher, Carrasco, *R. A. L.* [5] **14** I, 164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. — Pikrat $C_{11}H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

9. ***2.5-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Decker, Remfry, *B.* **38**, 2775. — *B.* Aus Paraldehyd, m-Toluidin und roher Salzsäure auf dem Wasserbad (Doebner, v. Miller, *B.* **16**, 2471; v. M., *B.* **23**, 2262). Durch längeres Belichten einer alkoh. Lösung von m-Nitro-toluol und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Salzsäure (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **11** I, 279; *G.* **33** I, 359; *B.* **35**, 1995; vgl. *B.* **39**, 4343). — Chinaldinähnlich riechende Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 61°; Kp: 264—265°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (D., v. M.). — Liefert beim Kochen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (v. M.). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser (D., v. M.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 230—260° (C., S.). Schwer löslich in Wasser (D., v. M.).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-chinolin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (Bayer & Co., D.R.P. 170049; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 539). — Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Wärme das methylschwefelsaure Salz des [1.5-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1.2.5-trimethyl-chinolin-(4)]-methincyanin-hydroxyds (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (B. & Co.; vgl. Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 579; Mills, Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 185).

10. ***2.6-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Paraldehyd, p-Toluidin und roher Salzsäure auf dem Wasserbad (Doebner, v. Miller, *B.* **16**, 2470; Jacobsen, Reimer, *B.* **16**, 2603; Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 24317; *Frdl.* **1**, 187; Gasda, *B.* **38**, 3699). Bei der Destillation von 2.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Kalk (Pfitzinger, *J. pr.* [2] **56**, 320) oder Natronkalk (Simon, *C. r.* **146**, 1401). — Anisartig riechende, rhombische(?) Prismen (aus Äther). F: 60° (D., v. M.), 57° (P.). Kp: 266—267°; leicht löslich in Alkohol, Äther

und Benzol, schwer in heißem Wasser (D., v. M.). — Liefert mit Chromschwefelsäure 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6) (v. M., *B.* **23**, 2263). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (D., v. M.). Liefert mit Dimethylketen die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3223) (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **40**, 1151; vgl. dazu ST., KL., KOBER, *A.* **374** [1910], 5). Kondensiert sich mit Benzaldehyd bei 150—175° unter Bildung von 6-Methyl-2-styryl-chinolin (G.). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf höhere Temperatur erhält man p-Methyl-chinophthalon (Formel I; Syst. No. 3228) (J., R.; EIBNER, SIMON, *B.* **34**, 2306; EI., MERKEL, *B.* **37**, 3009), beim Erhitzen auf dem Wasserbad p-Methyl-isochinophthalon (Formel II; Syst. No. 4286) (EI., MERKEL, *B.* **35**, 2301; EI., HOFMANN, *B.* **37**, 3016). — Hydrochlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat krystallisieren gut und sind in Wasser leicht löslich (D., v. M.). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., v. M.; J., R.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser (D., v. M.). — Pikrat. F: 178° (D., *B.* **33**, 679).

CH₃ · C₉H₅N < CH₃ ; C(CH₃)₂ ; OC— —C(CH₃)₂ > CO

I. CH₃ · C₉H₅N · HC<CO/CO>C₆H₄ II. CH₃ · C₉H₅N · CH:C<O/C₆H₄>CO

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.6-Dimethyl-chinolin und Methyljodid in der Kälte (MÖLLER, *A.* **242**, 311). Das methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-chinolin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 170049; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 539). — Die freie Base ist unbeständig und geht beim Erwärmen in einen karmoisinroten Farbstoff über (Mö.). — Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge das methylschwefelsaure Salz des [1.6-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1.2.6-trimethyl-chinolin-(4)]-methincyanin-hydroxyds (Syst. No. 3491) (B. & Co.; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; MI., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Das Jodid liefert bei der Umsetzung mit Chinolin-jodmethylat in heißer alkoholischer Kalilauge [1-Methyl-chinolin-(4)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(2)]-methincyaninjodid (Pinaverdol, Sensitol Green) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (Höchster Farbw., D.R.P. 167159; *C.* **1906** I, 799; *Frdl.* **8**, 532; vgl. MI., P., *Photographic J.* **60** [1920], 188; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923). — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236—237°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (Mö.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{12}H_{14}N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle. F: 212° (B. & Co.). — Dichromat $(C_{12}H_{14}N)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser) (Mö.). — $C_{12}H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (Mö.). — $2C_{12}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser) (Mö.).

CH₃ · C₉H₅N(CH₃ I) · CH: C₉H₆N · CH₃

Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das p-toluolsulfonsaure Salz erhält man beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-chinolin und p-Toluolsulfonsäure-äthylester auf 130° (BAYER & Co., D.R.P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 538). — Das Jodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid oder Ammoniumpersulfat in wäßr. Natronlauge einen sensibilisierend wirkenden Farbstoff der Cyaninreihe (AGFA, D.R.P. 155541; *C.* **1904** II, 1527; *Frdl.* **7**, 329). Das p-toluolsulfonsaure Salz liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge das p-Toluolsulfonat des [1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyanin-hydroxyds (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (B. & Co.; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185). Analoge Cyaninfarbstoffe entstehen bei Umsetzungen mit den Salzen des 6-Brom-chinolin-hydroxyäthylats (B. & Co.), des 6-Methyl-chinolin-hydroxyäthylats (Höchster Farbw., D.R.P. 167159; *C.* **1906** I, 799; *Frdl.* **8**, 532; *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 923) und des 6-Methoxy-chinolin-hydroxyäthylats (H. F., D.R.P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Das Jodid gibt mit Formaldehyd in siedender verdünnter Natronlauge Bis-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3492) (H. F., D.R.P. 172118; *C.* **1906** II, 650; *Frdl.* **8**, 534; vgl. M., P., *Photographic J.* **60** [1920], 254, 257; M., HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1550). — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{13}H_{16}N\cdot O\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Rosa Krystalle. F: 120° (B. & Co.).

CH₃ · C₉H₅N(C₂H₅)(O·O₂S·C₆H₄·CH₃) · CH: C₉H₅(CH₃)N · C₂H₅

CH₃ · C₉H₅N(C₂H₅ I) · CH:CH·CH: C₉H₅N(C₂H₅) · CH₃

8-Nitro-2.6-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-4-amino-toluol und Paraldehyd mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BARTOW, MCCOLLUM, *Am. Soc.* **26**, 702). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Graues Pulver.

11. ***2.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von o-Toluidin und Paraldehyd mit roher Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2469; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 24317; *Frdl.* **1**, 187). Beim Destillieren von dimerem Äthyliden-o-toluidin vom Schmelzpunkt 90—92° (Bd. XII, S. 828) (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3467). — Riecht chinaldinähnlich. F: 23,2—23,6° (JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp: 252° (D., v. M.); Kp_{760}: 255,3° (korr.) (J.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (D., v. M.). D_4^{20}: 1,0394; n_D^{20}: 1,6022 (J.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D., v. M.). — Wird von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei längerem Erwärmen zu 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) oxydiert (v. M., *B.* **23**, 2259). Liefert mit Permanganat in neutraler Lösung 2-Acetamino-3-methyl-benzoesäure (v. M., MEYER, *B.* **24**, 1909). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (D., v. M.). Bei der Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung auf 2.8-Dimethyl-chinolin im Rohr bei 140—150° entsteht eine flüssige Base [als Benzoylderivat $C_{19}H_{17}O_2N$ (s. u.) isoliert]; beim Kochen mit Propionaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man 8-Methyl-2-butenyl-chinolin; die Einw. von Benzaldehyd bei 150—155° im Rohr führt zu 8-Methyl-2-styryl-chinolin (HOFFMANN, *B.* **38**, 3709). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 180—190° o-Methyl-chinophthalon (Formel I; Syst. No. 3228) (GAEBELÉ, *B.* **36**, 3917); erhitzt man auf dem Wasserbad, so erhält man das o-Methyl-isochinophthalon (Formel II; Syst. No. 4286) (EIBNER, HOFMANN, *B.* **37**, 3017; vgl. dagegen G., *B.* **36**, 3916, 3918). — Hydrochlorid. Nadeln (v. M., *B.* **23**, 2259). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (D., v. M.). — $C_{11}H_{11}N + HNO_3$.

I. [Chinolin-Ring mit CH_3]$\cdot HC<{CO \atop CO}>C_6H_4$ II. [Chinolin-Ring mit CH_3]$\cdot CH:C<{O \atop C_6H_4}>CO$

Nadeln (v. M., *B.* **23**, 2259). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (D., v. M.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol) (v. M., *B.* **23**, 2259). Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol); F: 180° (EI., *B.* **34**, 2450).

Verbindung $C_{19}H_{17}O_2N$. *B.* Man erhitzt 2.8-Dimethyl-chinolin und wäßr. Formaldehyd-Lösung 60 Stunden im Rohr auf 140—150° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HOFFMANN, *B.* **38**, 3713). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.8-Dimethyl-chinolin und Methyljodid auf dem Wasserbad (MÖLLER, *A.* **242**, 309). — Die freie Base bildet gelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Beständiger als die übrigen Basen der Chinaldinreihe. Liefert bei der Destillation 2.8-Dimethyl-chinolin. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. — Dichromat $(C_{12}H_{14}N)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{12}H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). — $2C_{12}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 2.8-Dimethyl-chinolin und Äthyljodid bei 140° (MÖLLER, *A.* **242**, 310). — Hellgelbes, allmählich braun werdendes Öl. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°. — $C_{13}H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{13}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

12. ***3.4-Dimethyl-chinolin, β.γ-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin über glühenden Zinkstaub (KNORR, *A.* **245**, 362; vgl. v. MILLER, *B.* **23**, 2257). — Krystallmasse. F: 65°; Kp_{737}: 290° (korr.) (K.). — Bei der Einw. von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhält man 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (v. M.). Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol und nachfolgendes Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid in Methanol entsteht 1.1.3.4-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid (E. FISCHER, MEYER, *B.* **23**, 2634). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln (K.). — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 180° (K.). — $C_{11}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 177° (K.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 234—240° (K.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 205° (K.).

Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N\cdot I$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-chinolin und Methyljodid bei Zimmertemperatur (KNORR, *A.* **245**, 364). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°.

2-Chlor-3.4-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin mit Phosphorpentachlorid auf 180° (KNORR, *A.* **245**, 360). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wieder in 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin über. — $2C_{11}H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Salzsäure). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

13. ***4.6-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin über glühenden Zinkstaub (KNORR, *A.* **245**, 366). Man sättigt ein Gemisch von Paraformaldehyd und Aceton mit Chlorwasserstoff und behandelt es mit p-Toluidin-hydrochlorid und Zinkchlorid (v. MILLER, *B.* **23**, 2264). — Ist bei 0° fest (v. M.). Kp_{754}: 280° (korr.) (K.); Kp: 273—274° (v. M.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (K.). — Wird durch Chromschwefelsäure zu 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6) oxydiert (v. M.). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch erhitzt um 150° (K.). — $C_{11}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 192° (K.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 238° (v. M.); zersetzt sich bei 231° (K.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 230° (K.).

14. ***4.7-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin über glühenden Zinkstaub (KNORR, *A.* **245**, 371). — Kp_{750}: etwa 283° (korr.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotbraune Prismen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 227°.

15. ***4.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin über glühenden Zinkstaub (KNORR, *A.* **245**, 369). — Hellgelbes, stechend riechendes Öl. Kp_{751}: 273—274° (korr.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Dichromat. Zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rasch erhitzt bei 125°. — $C_{11}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Rauten oder Nadeln (aus Salzsäure). F: 181°. — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Salzsäure). F: ca. 220° (Zers.).

16. ***5.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus p-Xylidinsulfat, Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (LELLMANN, ALT, *A.* **237**, 308; vgl. BEREND, *B.* **18**, 3165). — Nadeln. F: 4—5°; Kp_{736}: 265°; D^{21}: 1,070 (L., A.); D: 1,075 (B.). — Wird durch Erhitzen mit 22%iger Salpetersäure auf 170° zu 8-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5) oxydiert (L., A.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 5.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B.). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure 5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(6) (NOELTING, FRÜHLING, *B.* **21**, 3157). — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene, lichtempfindliche Nadeln (aus Wasser). F: 149° (L., A.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe (B.) bezw. gelbe Nadeln (aus Wasser) (L., A.).

17. ***5.6 (oder 6.7)-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, Formel I oder II. *B.* Aus asymm. o-Xylidin, Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (BEREND, *B.* **17**, 1489; vgl. a. v. BRAUN, GRUBER, *B.* **55** [1922], 1710). — Kp: 273—274° (BE.). — $C_{11}H_{11}N + H_2SO_4$. An der Luft verwitternde Prismen (BE.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus verd. Salzsäure) (BE.).

18. ***6.8-Dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt asymm. m-Xylidin und Acrolein in Alkohol auf dem Wasserbad und unterwirft das mit Wasser und Alkohol wiederholt ausgekochte Reaktionsprodukt der trocknen Destillation (LEEDS, *Am. Soc.* **5**, 1; *B.* **16**, 289). Aus asymm. m-Xylidin, Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (BEREND, *B.* **17**, 2716). — Kp: 268—269° (korr.) (BE.), 270° (L., *B.* **16**, 290); Kp_{713}: 264,5—265° (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2074). D: 1,067 (BE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (BA., W.). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170° entsteht 6.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7) (BE.). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Tafeln. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (L.). — $C_{11}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln (BE.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (BE.), löslich in Alkohol (L.).

5-Nitro-6.8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dimethyl-chinolin beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,39) in konz. Schwefelsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3681). Beim Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit Glycerin, Pikrinsäure und konz. Schwefelsäure (N., TR.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Wasser (N., TR.). Die gut krystallisierenden Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert (N., TR.). — Liefert mit Eisen und Essigsäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure (N., TR.) oder bei der elektrolytischen Reduktion (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579) 5-Amino-6.8-dimethyl-chinolin. Verbindet sich nicht mit Methyljodid (N., TR.).

19. ***3-Äthyl-isochinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 1-Chlor-3-äthyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (DAMEROW, *B.* **27**, 2237). Beim Glühen von 1-Oxy-3-äthyl-isochinolin mit Zinkstaub (D.). — Kp_{752}: 255—256°. — $C_{11}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 115—117° (Zers.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbene Nadeln. F: 180° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 171—172°.

1-Chlor-3-äthyl-isochinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1-Oxy-3-äthyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (DAMEROW, *B.* **27**, 2236). — Blumig riechende Nadeln. F: 24°. Kp_{752}: 288°. Die Salze werden beim Kochen mit Wasser hydrolysiert. — Liefert mit siedender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 3-Äthyl-isochinolin. Beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° entsteht 1-Methoxy-3-äthyl-isochinolin. — $C_{11}H_{10}NCl + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 160—161° (Zers.). — $2C_{11}H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Fleischfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 290—300°. — Pikrat $C_{11}H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. F: 113—114°.

20. ***4-Äthyl-isochinolin*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung $C_{11}H_{11}N$, die vielleicht als 4-Äthyl-isochinolin aufzufassen ist, s. bei α.α-Dimethyl-homophthalsäure-imid $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2—CO\\CO——NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3221).

4. Stammkerne $C_{12}H_{13}N$.

1. ***2-Propyl-chinolin, α-Propyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von o-Amino-benzaldehyd mit Methylpropylketon in alkal. Lösung (TONELLA, *R.* **16**, 361). Beim Destillieren von 2-Propyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (T.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

2. ***4-Propyl-chinolin, γ-Propyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chlorallepidin (Syst. No. 3114) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (KOENIGS, *B.* **31**, 2376). Beim Erhitzen von 1 Mol β-Chloräthyl-propyl-keton mit 2 Mol Anilin und 1 Mol Anilin-hydrochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 94; *Bl.* [4] **3**, 667, 670). — Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch. Kp_{16}: 159° (BL., M.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 156—157° (K.). — $C_{12}H_{13}N + HBr + CdBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (BL., M.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (BL., M.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 196° (K.), 198° (Zers.) (BL., M.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (K.). F: 204° (BL., M.). Sehr schwer löslich in Alkohol (K.).

3. ***2-Isopropyl-chinolin, α-Isopropyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Isopropyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, *A.* **242**, 279). Aus 2-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin oder ω.ω.ω-Tris-oxymethyl-chinaldin bei längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—160° (KOENIGS, *B.* **32**, 226, 229). Entsteht auch in kleiner Menge beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Anilin und konz. Salzsäure (v. MILLER, *B.* **20**, 1909). — Chinolinartig riechendes Öl. Kp: 255° (D.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zerfließt an der Luft (K.). — Chloroaurat. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: ca. 123° (K.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.) (K.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 155—157° (K.).

1-Methyl-2-isopropyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. Graubraune Tafeln (aus Alkohol). F: 182° (VONGERICHTEN, HÖFCHEN, *B.* **41**, 3059).

4. ***3-Isopropyl-chinolin, β-Isopropyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 3-Isopropyl-chinolin-carbonsäure-(2) (SPADY, *B.* **18**, 3383). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 10°. Kp_{715}: 275—280°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_{12}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung. Schwer löslich in Wasser und verd. Schwefelsäure. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, verd. Alkohol und verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol).

5. ***4-Isopropyl-chinolin, γ-Isopropyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 4-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (KOENIGS, *B.* **31**, 2375; vgl. *B.* **32**, 224). — Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig; liefert mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid und Zinnchlorid gut krystallisierende Salze (K., *B.* **31**, 2375). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 1,5(?)H_2O$ Krystalle. F: 204° (Zers.) (K., *B.* **31**, 2375). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°; schwer löslich in Alkohol (K., *B.* **31**, 2375).

1-Methyl-4-isopropyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid. Gelbe Krystalle. F: ca. 173° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (KOENIGS, *B.* **31**, 2375).

4[2].4[2']-Dijod-4-isopropyl-chinolin, 4-[β.β'-Dijod-isopropyl]-chinolin $C_{12}H_{11}NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-[β'-Jod-β-oxy-isopropyl]-chinolin beim Kochen von 4-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KOENIGS, *B.* **31**, 2374; vgl. *B.* **32**, 223, 224). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: ca. 140° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther. Verharzt anscheinend bei längerem Kochen in Alkohol. — Hydrojodid. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (Zers.).

6. ***7-Isopropyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-7-isopropyl-chinolin mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 220—240° (WIDMAN, *B.* **19**, 267). — Stark riechendes Öl. Ist schwerer als Wasser und mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich sehr leicht in sehr verd. Säuren. — Dichromat. Rote Prismen. F: ca. 92°. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 219—220°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 205—206°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Methyl-7-isopropyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. *B.* Aus 7-Isopropyl-chinolin und Methyljodid in Äther (WIDMAN, *B.* **19**, 268). Gelbe Nadeln (aus Äther). F: ca. 200°.

2-Chlor-7-isopropyl-chinolin $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-7-isopropyl-chinolin mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 130—140° (WIDMAN, *B.* **19**, 265). — Gelbliches Öl. Ist schwerer als Wasser und mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Methanol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in starken Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder ausgefällt. — Wird von Permanganat in alkal. Lösung sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 240° 7-Isopropyl-chinolin. — $C_{12}H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 138°.

7. ***x-Isopropyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot C_9H_6N$. *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von Isopropylalkohol mit Chinolin-hydrochlorid auf 160° (VAN HOVE, *C.* **1908** II, 292). — Siedet zwischen 280° und 300°. — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol.

8. ***3-Methyl-2-äthyl-chinolin, β-Methyl-α-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Propylanilin und 3-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen von 1 Mol Anilin mit 2 Mol Propionaldehyd in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1714; vgl. KOENIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4328). Aus o-Amino-benzaldehyd und Diäthylketon in sehr verd. Natronlauge (ELIASBERG, FRIEDLAENDER, *B.* **25**, 1755). Entsteht neben Anilin und einer Verbindung $C_{12}H_{15}ON$ (Bd. V, S. 241) bei monatelanger Belichtung eines Gemisches von Propylalkohol in Nitrobenzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 379; *B.* **38**, 3818; **39**, 4343; *G.* **36** II, 181). Bei der trocknen Destillation von [β-Methyl-β-pentenyliden]-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 334) oder bei der Destillation von 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) mit oder ohne Zinkstaub, neben anderen Verbindungen (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2815). —

Monokline Prismen (aus Äther oder Petroläther) (D., v. M.). Riecht wie Chinaldin (D., v. M.). F: 56° (D., v. M.; N., O.), 57° (E., F.). Kp_{711}: 268—269° (D., v. M.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Äther (D., v. M.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) (D., v. M.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (D., v. M.). Beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Wasserbad bildet sich 3-Methyl-2-[β-oxy-isopropyl]-chinolin (K., *B.* **34**, 4324; K., B., *B.* **34**, 4328). — $2C_{12}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbbraune Prismen (aus Wasser) (D., v. M.). Ist schwer löslich. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (D., v. M.; E., F.). F: 249° (Zers.) (C., S.). Ist schwer löslich (D., v. M.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln. F: 238° (Zers.) (N., O.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Methanol). F: 193° (K., B.), 195° (C., S.). Ist schwer löslich (D., v. M.).

1.3-Dimethyl-2-äthyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-2-äthyl-chinolin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1715). Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 196° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

9. ***6-Methyl-2-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von 6-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(3) (HARZ, *B.* **18**, 3395). — Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 59—60°. Kp_{718}: 270°. Sehr leicht löslich in Äther und Petroläther. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe, mikroskopische Krystalle. F: 244—245°. Sehr schwer löslich in Wasser.

10. ***4-Methyl-3-äthyl-chinolin, γ-Methyl-β-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 7(?)-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit Zinnchlorür und Salzsäure und Erwärmen des entstandenen Hydrazins mit Kupfersulfat-Lösung auf dem Wasserbad (BYVANCK, *B.* **31**, 2150). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in Äther mit schwach blauer Fluorescenz, die nach Zusatz von Säuren wieder verschwindet. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelbe Prismen. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 200° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

11. ***2.3.4-Trimethyl-chinolin, α.β.γ-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Methylacetylaceton und Anilin mit konz. Schwefelsäure (COMBES, *C. r.* **106**, 143; *Bl.* [2] **49**, 91). — F: ca. 65°. Kp: 285° (unkorr.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelb. F: 215°.

12. ***2.3.6-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4 Mol p-Toluidin mit 1 Mol Tiglinaldehyd in 8 Mol Salzsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **23**, 2268). — Krystalle (aus Ligroin). Riecht wie Chinolin (v. M.). F: 86—87°; Kp: 285°; leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (v. M.). — Liefert mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure 2.3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(6) (v. M.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 6-Acetamino-3-methylbenzoesäure (v. M., OHLER, *B.* **24**, 1910). — Dichromat. Orangerote Blättchen (aus Wasser) (v. M.). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblichbraune Blättchen (aus Wasser) (v. M.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 212° (Zers.) (v. M.).

13. ***2.4.6-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen des mittels Chlorwasserstoffs erhaltenen Kondensationsprodukts aus Aceton und Paraldehyd mit p-Toluidin in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **38**, 41). Entsteht auch beim Erwärmen des aus Acetylaceton und p-Toluidin erhaltenen Produkts mit konz. Schwefelsäure (COMBES, *C. r.* **106**, 144; *Bl.* [2] **49**, 90). — Tafeln (PF.). Nadeln + aq (aus Wasser oder 50%igem Alkohol) (PF.). Riecht süßlich und pfefferminzähnlich, schmeckt beißend bitter und reizt zum Husten (PF.). Schmilzt wasserfrei bei 39—40° (C.), wasserhaltig bei 63—64° (PF.). Kp: 277—278° (unkorr.) (PF.), 281—282° (C.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (PF.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroläther und 50%igem Alkohol, schwer in Wasser (PF.). — $C_{12}H_{13}N + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 240°; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (PF.). — $C_{12}H_{13}N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222°; das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol

(Pf.). — $2C_{12}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 150°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Pf.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 220° (Zers.) (C.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (Pf.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln (aus Aceton). F: 200—201°; schwer löslich in heißem Alkohol (Pf.).

1.2.4.6-Tetramethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_3C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-chinolin und Methyljodid (Pfitzinger, *J. pr.* [2] **38**, 46). Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Krystallwasserfreie gelbe Flocken (aus Alkohol + Äther). F: 225—226°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Löst sich in Alkohol mit gelber Farbe.

14. ***2.5.6 (oder 2.6.7)-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, Formel I oder II. *B.* Bei der Kondensation von asymm. o-Xylidin mit Paraldehyd in Gegenwart von Salzsäure (Berend, *B.* **17**, 653; Merz, *B.* **17**, 1158). — Krystalle. F: 69—70° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Wasser (B.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln (M.).

15. ***2.6.8-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von asymm.-m-Xylidin mit Paraldehyd und konz. Salzsäure (Panajotow, *B.* **20**, 32). Beim Erhitzen der α-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds über 100° (v. Miller, Plöchl, *B.* **29**, 1472). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (Haushofer, *Z. Kr.* **9**, 527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 762). F: 46°; Kp_{719}: 260°; mit Wasserdampf leicht flüchtig; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (P., *B.* **20**, 32). — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure entsteht 2.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(6) (P., *B.* **20**, 38). Zinn und konz. Salzsäure reduzieren zu 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (P., *B.* **20**, 34). Mit Salpeterschwefelsäure bildet sich 5(oder 7)-Nitro-2.6.8-trimethyl-chinolin (P., *B.* **20**, 35). Beim Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf 120—130° erhält man 2.6.8-Trimethyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7) (P., *B.* **20**, 36). Beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad entsteht 6.8-Dimethyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (P., *B.* **20**, 41). Liefert mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid beim Erhitzen auf 140—150° o.p-Dimethyl-chinophthalon (Formel III; Syst. No. 3228) (P., *B.* **28**, 1511) und o.p-Dimethyl-isochinophthalon (Formel IV; Syst. No. 4286) (Eibner, D. R. P. 158761; *Frdl.* **8**, 529; *C.* **1905** I, 910); beim Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht nur o.p-Dimethyl-isochinophthalon (Eibner, Hofmann, *B.* **37**, 3017). — Salze: P., *B.* **20**, 33. — $C_{12}H_{13}N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $C_{12}H_{13}N + HNO_3$. Trikline Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in salpetersäurehaltigem Wasser. — $2C_{12}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Wasser.

1.2.6.8-Tetramethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_3C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Methyljodid auf 150° (Panajotow, *B.* **20**, 34). Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird beim Aufbewahren an der Luft braun. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

4-Chlor-2.6.8-trimethyl-chinolin $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-chinolin und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 130° (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 527). — Prismen (aus Äther). Riecht chinolinähnlich. F: 114°. Kp: 297—298°. Ist leicht sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $2C_{12}H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

5(oder 7)-Nitro-2.6.8-trimethyl-chinolin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_3C_9H_3(NO_2)N$. *B.* Aus 2.6.8-Trimethyl-chinolin und einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Panajotow, *B.* **20**, 35). — Nadeln. F: 92°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. — $2C_{12}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle.

16. ***5.6.8-Trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (BEREND, *B.* **18**, 376; WIKANDER, *B.* **33**, 646). — Prismen. F: 42—43°; Kp: 285—287° (unkorr.) (B.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B.). — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht 5.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (W.). — $C_{12}H_{13}N + 2Br$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). Wird beim Erhitzen farblos und oberhalb 200° schwarz (W., *B.* **33**, 648). — $C_{12}H_{13}N + H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol) (B.). — $C_{12}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. Sehr schwer löslich (B.).

1.5.6.8-Tetramethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_3C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5.6.8-Trimethyl-chinolin und Methyljodid bei 100° (WIKANDER, *B.* **33**, 647). — Chlorid $C_{13}H_{16}N\cdot Cl + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 82° und schmilzt bei 135° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert blau. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 208—209° (unkorr.) (Zers.). — Dichromat $(C_{13}H_{16}N)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 206° und explodiert bei 216°.

17. ***Chinolinhomologes*** $C_{12}H_{13}N$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chinaldin aus Paraldehyd, Anilin und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 3352). — Kp: 270—280°. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

18. ***3-Propyl-isochinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-propyl-isochinolin mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 160—170° (ALBAHARY, *B.* **29**, 2397). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{760}: 271°. D^{24}: 1,0156. — $C_{12}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Blaßgelbe Nadeln. F: 118° (Zers.). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 189°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 161°.

1-Chlor-3-propyl-isochinolin $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Propyl-isocarbostyril mit Phosphoroxychlorid (ALBAHARY, *B.* **29**, 2395). — Gelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Erstarrt nicht bei —10°. Kp_{746}: 302—303°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-Propyl-isochinolin. Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bezw. Natriumäthylat in Alkohol bei 100° entsteht 1-Methoxy- bezw. 1-Äthoxy-3-propyl-isochinolin. — $C_{12}H_{12}NCl + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 140—141°. — $2C_{12}H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 195° (Zers.).

19. ***3-Isopropyl-isochinolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-3-isopropyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (LEHMKUHL, *B.* **30**, 893). — Flüssigkeit. Kp_{771}: 264—266°. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 180—182°.

1-Chlor-3-isopropyl-isochinolin $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Isopropyl-isocarbostyril mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (LEHMKUHL, *B.* **30**, 893). — Flüssigkeit. Kp_{748}: 292—293°. Erstarrt nicht in Eis-Kochsalz-Mischung. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol und Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 3-Isopropyl-isochinolin. Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bezw. Natriumäthylat in Alkohol bei 100° erhält man 1-Methoxy- bezw. 1-Äthoxy-3-isopropyl-isochinolin.

20. ***Carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-phenylhydrazon mit verd. Schwefelsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **38**, 67; BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2184; BA., *A.* **278**, 106; BORSCHE, *A.* **359**, 60). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Carbazolin-hydrochlorid auf ca. 300° (GRAEBE, GLASER, *A.* **163**, 358). Neben 1.4-Dihydro-carbazol bei der Reduktion von Carbazol mit Natrium in siedendem Amylalkohol (ZANETTI, *B.* **26**, 2006; *G.* **23** II, 296; SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3225). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114° (BA.), 116° (Bo.), 118—119° (Z.), 120° (GR., GL.). Kp: 325—330° (GR., GL.). Bräunt sich an der Luft und riecht beim Reiben oder Erwärmen fäcalartig (Z.). Sublimiert unter vermindertem Druck (D.). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (Bo.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (GR., GL.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin, Phenanthren und Diphenylamin: GARELLI, *G.* **23** II, 361. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren

(Gr., Gl.). — Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Indol-α-carbonsäure (Z.). Liefert bei der Destillation über erhitzten Bleioxyd-Bimsstein Carbazol (Bo., *A.* **359**, 74). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (Gr., Gl.) oder beim Erwärmen in Alkohol mit Zinn und konz. Salzsäure (Bo., *A.* **359**, 70) erhält man Carbazolin. Dieses entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion von 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol an einer Bleikathode in Alkohol + Schwefelsäure (D: 1,84) bei 60° (Carrasco, *G.* **38** II, 303). Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man eine bei 230° schmelzende Verbindung $C_{12}H_5NBr_4$ und eine höher bromierte Verbindung, die bei 300° noch nicht geschmolzen ist (Bo., *A.* **359**, 61). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120—140° 9.11-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumjodid; mit Chloroform und Natriumäthylat entsteht 11-Dichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin (Zanetti, Levi, *G.* **24** II, 111; vgl. Plancher, Testoni, *R. A. L.* [5] **10** I, 304). Gibt in äther. Lösung beim Erwärmen mit Chloranil eine violette Färbung (Ciusa, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I [1911], 667). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{12}H_{13}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Schwarzbraune Schuppen oder Nadeln (Padoa, Chiaves, *G.* **38** I, 240; *R. A. L.* [5] **16** II, 765; Ciusa, Vecchiotti, *G.* **43** II [1913], 94). F: 116° (P., Ch.), 121° (C., V.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Schwarzbraune Blättchen oder Schuppen (P., Ch.; Gr., Gl.). F: 133° (P., Ch.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (Gr., Gl.).

8-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von (nicht näher beschriebenem) Cyclohexanon-[2-chlor-phenylhydrazon] mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 65). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 55—56°. — Gibt bei der Destillation mit Bleioxyd Carbazol (B., *A.* **359**, 75).

6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) Cyclohexanon-[4-chlor-phenylhydrazon] (F: 54° bis 55°) mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Gibt bei der Destillation mit Bleioxyd Carbazol (B., *A.* **359**, 75).

6-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) Cyclohexanon-[4-brom-phenylhydrazon] mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 66). — Täfelchen (aus Methanol). F: 153°.

8-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-[2-nitro-phenylhydrazon] mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 67). — Gelbbraune Blättchen (aus Methanol). F: 148—149°.

7-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Perkin, Plant, *Soc.* **119** [1921], 1828; Gurney, Pl., *Soc.* **1927**, 1314. — *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-[3-nitro-phenylhydrazon] mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 68). — Rote Krystalle (aus Methanol). F: 151—152° (B.).

6-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-[4-nitro-phenylhydrazon] mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 67). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 174°.

21. ***1.8-Trimethylen-1.2-dihydro-chinolin, Julolin*** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Reissert, *B.* **24**, 845 hat für den Namen „Julolin" die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung eingeführt.

5. Stammkerne $C_{13}H_{15}N$.

1. ***2-Isobutyl-chinolin, α-Isobutyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Isobutyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit Natronkalk (Doebner, *A.* **242**, 282). — Flüssigkeit. Kp: 270—271°. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 161°.

2. ***x.x-Diäthyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N = (C_2H_5)_2C_9H_5N$. *B.* Neben anderen Produkten aus N-Äthyl-chinoliniumjodid beim Erhitzen auf 280—290° (Reher, *B.* **19**, 2996, 3001). — Flüssigkeit. Kp: 282,8—284,8° (korr.) (R., *B.* **20**, 2735). — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht eine Säure (Nadeln; F: ca. 190°) (R., *B.* **20**, 2735). — $C_{13}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. F: 116°

(R., *B.* **19**, 3001). — $2C_{12}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Schmilzt bei 217° nach vorangehender Schwärzung (R., *B.* **20**, 2735).

3. ***3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin und Propionaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (HARZ, *B.* **18**, 3384). — Rhombische Krystalle (aus Petroläther). F: 54°. Kp_{730}: 287° bis 288°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure 6-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(3) und wenig 6-Methyl-2-äthyl-chinolin-aldehyd-(3). Bei der Reduktion mit Zinn in siedender konzentrierter Salzsäure erhält man 3.6-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Bei Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Additionsprodukt (gelbe Nadeln; F: 90—91°), das beim Erhitzen auf 130° in x.x-Dibrom-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin übergeht. 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure x-Nitro-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin und andere Produkte. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid-Gehalt) entsteht 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x). — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 177°.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf 90—100° (HARZ, *B.* **18**, 3386). — Aus dem Jodid fällt Kalilauge eine gelbe Verbindung (F: 75—76°). — Jodid $C_{14}H_{18}N\cdot I + H_2O$. Honiggelbe Nadeln (aus Wasser). F: 218° (Zers.). — $2C_{14}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerot.

Hydroxyäthylat $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_4N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr (HARZ, *B.* **18**, 3387). — Jodid $C_{15}H_{20}N\cdot I + 0{,}5H_2O$. Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 112—114° zu einer roten Flüssigkeit. — $2C_{15}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle.

x.x-Dibrom-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin $C_{13}H_{13}NBr_2 = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_2Br_2N$. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Erhitzen des entstandenen Dibromids (gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90—91°) auf 130° (HARZ, *B.* **18**, 3388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143—144°; verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren.

x-Nitro-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_3(NO_2)N$. *B.* Aus 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin beim Behandeln mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (HARZ, *B.* **18**, 3391). — Blaßgelbe, trikline Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 109°. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther, sehr leicht in Chloroform. — $2C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

4. ***3.5 (oder 3.7)-Dimethyl-2-äthyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, Formel I oder II. *B.* Aus m-Toluidin und Propionaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (HARZ, *B.* **18**, 3398). — Rhombische Blättchen (aus Petroläther). F: 40—41°. Kp: 288—292°. — Reduktion mit Zinn und Salzsäure: H. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3.5 (oder 3.7)-Dimethyl-2-äthyl-chinolin beim Erwärmen mit Methyljodid (HARZ, *B.* **18**, 3399). — Jodid $C_{14}H_{18}N\cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{14}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle.

5. ***3.8-Dimethyl-2-äthyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von o-Toluidin mit Propionaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (HARZ, *B.* **18**, 3400). — Monokline Krystalle (aus Petroläther). F: 44°; Kp_{717}: 279—280° (unkorr.) (H.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) (v. MILLER, *B.* **23**, 2268). Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.8-Dimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (H.). — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Fast unlöslich in Wasser.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_4N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{18}N\cdot I$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° unter Wasserverlust intensiv gelb (HARZ, *B.* **18**, 3401). — $2C_{14}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln.

6. ***2.4.6.8-Tetramethyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MIKESKA, ADAMS, *Am. Soc.* **42**, 2394. — *B.* Aus Aceton und asymm. m-Xylidin (LEVIN, RIEHM, *B.* **19**, 1394). — Tafeln (aus Äther). F: 84°; Kp: 284—285° (unkorr.); leicht löslich in Äther (L., R.). — $C_{13}H_{15}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 243° (Zers.) (L., R.). — $2C_{13}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (L., R.). Zersetzt sich etwas am Licht. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schwer löslich (L., R.).

7. ***2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin*** $C_{13}H_{15}N$, Formel I. *B.* Bei Einw. von Salzsäure auf ein Gemisch von Pseudocumidin und Paraldehyd bei 100—110° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1710). — Öl. Erstarrt bei etwa 20° zu einer Krystallmasse; Kp: 297—300°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (D., v. M.). — Liefert bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid o.p.ana-Trimethyl-isochinophthalon (Formel II; Syst. No. 4286) und o.p.ana-Trimethyl-chinophthalon (Syst. No. 3228) (EIBNER, HOFMANN, *B.* **37**, 3017; EI., D.R.P. 158761; *C.* **1905** I, 910; *Frdl.* **8**, 529). — $2C_{13}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (D., v. M.).

8. ***Chinolinhomologes*** $C_{13}H_{15}N$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Chinaldin und anderen Produkten bei der Kondensation von Acetaldehyd oder Paraldehyd mit Anilinhydrochlorid in Wasser und Schmelzen des Kondensationsprodukts $C_{18}H_{20}N_2$ (Bd. XII, S. 133) mit Zinkchlorid (EINHORN, *B.* **18**, 3144). — Kp: etwa 265—273°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromylchlorid einen Aldehyd $C_{13}H_{13}ON$ (F: 101,5°; Schmelzpunkt des Trihydrats: 73—74°). — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$.

9. ***3-Isobutyl-isochinolin*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-3-isobutyl-isochinolin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (LEHMKUHL, *B.* **30**, 897). — Öl. Kp_{745}: 278°.

1-Chlor-3-isobutyl-isochinolin $C_{13}H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Isobutyl-isocarbostyril beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (LEHMKUHL, *B.* **30**, 896). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{758}: 298—300°. Löslich in Alkohol und in starker Salzsäure.

10. ***2-Methyl-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BORSCHE, *A.* **359**, 53 Anm. 6. — *B.* Aus dem Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (B., *A.* **359**, 61) oder beim Behandeln mit Schwefelsäure in Alkohol bei Zimmertemperatur (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 635). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 94° (B.), 98—99° (PL., C.). — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 2-Methyl-carbazol (B.). Bei Einw. von Methyljodid und Umsetzung der aus dem Jodid freigemachten Base mit Pikrinsäure entsteht 2.9.11-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumpikrat (S. 422) (PL., C.). Beim Behandeln mit Chloroform in Gegenwart von Natriumäthylat bei 55—60° erhält man 2-Methyl-11-dichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin (PL., C.). — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Blättchen. F: 155° (B.).

7-Nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol $C_{13}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem 3-Nitro-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 69). — Rotbraune Krystalle (aus Methanol). F: 147—148°.

11. ***3-Methyl-carbazol-tetrahydrid-(5.6.7.8), 3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazol*** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von

Cyclohexanon mit p-Tolylhydrazin in Alkohol und Kochen des (nicht näher beschriebenen) Cyclohexanon-p-tolylhydrazons mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 62). — Nadeln (aus Ligroin). F: 141—142°. — Liefert bei der Destillation mit Bleioxyd 3-Methyl-carbazol.

12. ***11-Methyl-carbazolenin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 11-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin*** bezw. ***11-Methyl-carbazol-tetrahydrid-(2.3.4.11), 11-Methyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol*** $C_{13}H_{15}N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 11-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in

I. [Formel: C_6H_4 ─ C(CH_3)(CH_2·CH_2) ; N ═ C·CH_2·CH_2] II. [Formel: C_6H_4 ─ C(CH_3)(CH_2·CH_2) ; NH ─ C ═ CH·CH_2]

kalter alkalischer Lösung (PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 221). Aus dem Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) beim Behandeln mit Zinkchlorid und Alkohol auf dem Wasserbad (PL.). — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelb. F: 170°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

9.11-Dimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol $C_{14}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, *R. A. L.* [5] **9** I, 218; *G.* **30** II, 559. — *B.* 9.11-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumjodid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol mit Methyljodid im Autoklaven auf 120—140° (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** II, 112). — Kp_{14}: 160—165° (Z., L.); Kp_{31}: 180—181° (PL.). Bildet ein bei ca. 57—58° schmelzendes Hydrat (PL.). — Rötet sich an der Luft (Z., L.; PL.). Das Jodid gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor anfangs auf 150°, dann auf 200° bis 230° 11-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-hydrojodid (PL.).

[Formel: C_6H_4 ─ C(CH_3)(CH_2·CH_2) ; N(CH_3) ─ C ═ CH·CH_2]

Salze, 9.11-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumsalze $C_{14}H_{18}N\cdot Ac$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 635. — Jodid $C_{14}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus 9.11-Dimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol bei Einw. von Jodwasserstoffsäure in Äther (PL., *R. A. L.* [5] **9** I, 220). Eine weitere Bildungsweise s. o. bei 9.11-Dimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BOERIS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 567). Schmilzt bei 211°, zersetzt sich bei ca. 225° (PL.). — $2C_{14}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—208° (Zers.) (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** II, 114). — Pikrat $C_{14}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 157—158° (PL.).

[Formel: C_6H_4 ─ C(CH_3)(CH_2·CH_2) ; N(CH_3)(Ac) ═ C·CH_2·CH_2]

11-Dichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin bezw. **11-Dichlormethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol** $C_{13}H_{13}NCl_2$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. PLANCHER, TESTONI, *R. A. L.* [5] **10** I, 305. — *B.* Beim Behandeln von 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol mit Chloroform in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat auf dem Wasserbad

III. [Formel: C_6H_4 ─ C($CHCl_2$)(CH_2·CH_2) ; N ═ C·CH_2·CH_2] IV. [Formel: C_6H_4 ─ C($CHCl_2$)(CH_2·CH_2) ; NH ─ C ═ CH·CH_2]

(ZANETTI, LEVI, *G.* **24** II, 115; vgl. PL., T., *R. A. L.* [5] **10** I, 306). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159°; schwer löslich in Wasser und Äther, sehr schwer in kaltem Alkohol (Z., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr anfangs auf 150°, dann auf 250° das Hydrojodid des 11-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazols (PL., T.).

6. Stammkerne $C_{14}H_{17}N$.

1. ***3-Äthyl-2-propyl-chinolin*** $C_{14}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von etwas mehr als 2 Mol Butyraldehyd auf 1 Mol Anilin in Gegenwart von rauchender Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1718; KAHN, *B.* **18**, 3361). — Kp_{720}: 291°; leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (K.). Leicht löslich in verd. Säuren (K.). — Wird bei Einw. von Licht und Luft bald dunkel (K.). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(2) (K.). — $C_{14}H_{17}N + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther); trikline Tafeln (aus Wasser) (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **11**, 150; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 762). — $C_{14}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $C_{14}H_{17}N + HNO_3 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (H.; vgl. *Groth*). — $2C_{14}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure oder Salpetersäure). Wird am Licht und an der Luft schwarz (K.). — $2C_{14}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser (K.). — Pikrat $C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe

[Formel: Chinolin mit $\cdot C_2H_5$ und $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$]

Nadeln (aus Wasser), gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 163° (K.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{21}ON = C_{14}H_{17}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Äthyl-2-propyl-chinolin beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (KAHN, *B.* **18**, 3364). — Jodid $C_{15}H_{20}N\cdot I$. Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 172° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{15}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

2. ***3.6.8 - Trimethyl - 2 - äthyl - chinolin*** $C_{14}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von asymm. m-Xylidin mit Propionaldehyd und Salzsäure auf 85—90° (v. MILLER, *B.* **23**, 2270). — Tafeln (aus Alkohol). F: 62°. Kp: 291°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwerer in Alkohol. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in verd. Essigsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Beim Stehenlassen des Nitrats mit konz. Schwefelsäure erhält man je nach den Versuchsbedingungen 5 (oder 7) - Nitro - 3.6.8 - trimethyl - 2 - äthyl - chinolin oder 5.7-Dinitro-3.6.8-trimethyl-2-äthyl-chinolin. Beim Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7). — $C_{14}H_{17}N + HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $C_{14}H_{17}N + H_2SO_4$. Monokline Krystalle. — $C_{14}H_{17}N + HNO_3$. Monokline Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $C_{14}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Hellgelbe Nadeln. Wird beim Aufbewahren braun. — $2C_{14}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). — Pikrat $C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{21}ON = C_{14}H_{17}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{20}N\cdot I$. *B.* Aus 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 150° (v. MILLER, *B.* **23**, 2271). Gelbliche Nadeln. Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

5 (oder 7) - Nitro - 3.6.8 - trimethyl - 2 - äthyl - chinolin $C_{14}H_{16}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin-nitrat beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung (v. MILLER, *B.* **23**, 2272). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Ligroin und Benzol.

5.7-Dinitro-3.6.8-trimethyl-2-äthyl-chinolin $C_{14}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin-nitrat mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Wasser (v. MILLER, *B.* **23**, 2272). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152,5°.

3. ***1.11 - Dimethyl - carbazolenin - tetrahydrid - (1.2.3.4), 1.11 - Dimethyl - 1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin*** bezw. ***1.11-Dimethyl-carbazol-tetrahydrid-(2.3.4.11), 1.11 - Dimethyl - 2.3.4.11 - tetrahydro - carbazol*** $C_{14}H_{17}N$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(2) bei Einw. von Zinkchlorid in Alkohol (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13 I**, 632). — Pikrat $C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 123°.

4. ***2.6 - Dimethyl - carbazol - tetrahydrid - (1.2.3.4), 2.6 - Dimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - carbazol*** $C_{14}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit p-Tolylhydrazin in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 63). — Krystalle (aus Methanol). F: 146°. — Pikrat. Dunkelrote Blättchen. F: 129°.

5. ***2.11-Dimethyl-carbazolenin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.11-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin*** bezw. ***2.11-Dimethyl-carbazol-tetrahydrid-***

I. [Strukturformel: C_6H_4-Ring, $\cdot$C(CH_3)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot$C$=$N] II. [Strukturformel: C_6H_4-Ring, $\cdot$C(CH_3)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH=C\cdot$NH]

(2.3.4.11), 2.11-Dimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol $C_{14}H_{17}N$, Formel I bezw. II.

2.9.11-Trimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol $C_{15}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* 2.9.11-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleninium-pikrat (s. u.) entsteht beim Behandeln von 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol mit Methyljodid und Umwandeln des entstandenen Jodids in das Pikrat (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 635).

[Strukturformel: C_6H_4-Ring, C(CH_3)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\cdot CH=C\cdot N(CH_3)$]

2.9.11-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleninium-pikrat $C_{21}H_{22}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel [Ac $= O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$]. *B.* s. o. bei 2.9.11-Trimethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol. Hellgelbe Blättchen. F: 143—144° (PL., C., *R. A. L.* [5] **13** I, 635).

[Strukturformel: C_6H_4-Ring, C(CH_3)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\cdot CH_2\cdot$C$=N(CH_3)(Ac)$]

2-Methyl-11-dichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin bezw. **2-Methyl-11-dichlormethyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol** $C_{14}H_{15}NCl_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol beim Behandeln mit Chloroform in Gegenwart von

III. [Strukturformel: C_6H_4-Ring, C($CHCl_2$)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\cdot CH_2\cdot$C$=$N] IV. [Strukturformel: C_6H_4-Ring, C($CHCl_2$)$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\cdot CH=C\cdot$NH]

Natriumäthylat bei 55—60° (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **13** I, 636). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther) (PL., C.). Rhombisch-bisphenoidische Krystalle (aus Essigester) (BOERIS, *Z. Kr.* **44**, 651; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 566). F: 125—126° (PL., C.). — Pikrat $C_{14}H_{15}NCl_2+C_6H_3O_7N_3$. F: 162—163° (Zers.) (PL., C.).

6. ***Stammkern*** $C_{14}H_{17}N$. Vielleicht ist die Bd. XII, S. 133, Z. 17—21 von oben aufgeführte Verbindung $C_{14}H_{17}N$ ein heterocyclischer Stammkern.

7. Stammkerne $C_{15}H_{19}N$.

1. ***x.x-Dipropyl-chinolin*** $C_{15}H_{19}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_9H_5N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolinhydrochlorid mit Propylalkohol im Rohr auf 180° (VAN HOVE, *C.* **1907** I, 235). — Kp: 329° (korr.). — Pikrat $C_{15}H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. F: 189° bis 190°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. ***x.x-Diisopropyl-chinolin*** $C_{15}H_{19}N = [(CH_3)_2CH]_2C_9H_5N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolinhydrochlorid mit Isopropylalkohol im Rohr auf 160° (VAN HOVE, *C.* **1908** II, 292). — Siedet zwischen 300° und 320°. — Pikrat $C_{15}H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. F: 226—228°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

8. Stammkerne $C_{16}H_{21}N$.

1. ***3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin, β-Isopropyl-α-isobutyl-chinolin*** $C_{16}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Isoamylanilin beim Erhitzen von Anilin mit Isovaleraldehyd und konz. Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1718; SPADY, *B.* **18**, 3373; vgl. auch v. MILLER, *B.* **24**, 1726). Entsteht neben anderen Produkten bei Belichtung eines Gemisches von Nitrobenzol und Isoamylalkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 380; *G.* **36** II, 184; *B.* **38**, 3819; **39**, 4343). — Hygroskopische Flüssigkeit. Wird bei —15° zähflüssig; Kp_{709}: 295—296° (unkorr.) (SP.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser; schwer flüchtig mit Wasserdampf (SP.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3-Isopropyl-chinolin-carbonsäure-(2) (SP.). — $C_{16}H_{21}N+HCl+H_2O$. Trikline Blättchen (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 95° (SP.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{21}N+H_2SO_4$. Trikline Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SP.). — $C_{16}H_{21}N+HNO_3+H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (SP.). — $2C_{16}H_{21}N+H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (SP.). —

[Strukturformel: Chinolin mit $\cdot CH(CH_3)_2$ in 3 und $\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ in 2]

$2C_{16}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. F: 219° (C., S., *R. A. L.* [5] **14** II, 381; *G.* **36** II, 185; *B.* **38**, 3820). Schwer löslich (D., v. M.). — Pikrat $C_{16}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 182—183° (C., S., *R. A. L.* [5] **14** II, 380; *B.* **38**, 3820; *G.* **36** II, 185; vgl. D., v. M.).

Hydroxymethylat $C_{17}H_{25}ON = C_{16}H_{21}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Spady, *B.* **18**, 3375). — Jodid $C_{17}H_{24}N\cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{17}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. — Gelbrote, trikline Prismen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure.

2. ***4-Methyl-1-isopropyl-carbazol-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol*** $C_{16}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Menthon-phenylhydrazon beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Borsche, *A.* **359**, 63) oder beim Kochen mit Zinkchlorid in Alkohol, neben 2-Methyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin (Plancher, Carrasco, *R. A. L.* [5] **13** I, 633). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 114,5° (B.). Kp_{14}: 202—204° (Pl., C.). — Pikrat $C_{16}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrot. F: 164—165° (Pl., C.).

3. ***2-Methyl-11-isopropyl-carbazolenin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin*** bezw. ***2-Methyl-11-isopropyl-carbazol-tetrahydrid-(2.3.4.11), 2-Methyl-11-isopropyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol*** $C_{16}H_{21}N$, Formel I bezw. II. *B.* Neben 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol aus Menthon-phenylhydrazon beim Kochen mit Zinkchlorid in Alkohol (Plancher, Carrasco, *R. A. L.* [5] **13** I, 633). — Krystallisiert bei starkem Abkühlen. Kp_{14}: 170—171°. — Liefert bei Einw. von Methyljodid 2.9-Dimethyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumjodid (s. u.). — Pikrat $C_{16}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelb. F: 166—167°.

2.9-Dimethyl-11-isopropyl-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol $C_{17}H_{23}N$, Formel III. — 2.9-Dimethyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazoleniniumjodid, 2-Methyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin-jodmethylat $C_{17}H_{24}N\cdot I$, Formel IV. *B.* Aus 2-Methyl-11-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin bei Einw. von Methyljodid (Plancher, Carrasco, *R. A. L.* [5] **13** I, 634). Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (Boeris, *Z. Kr.* **44**, 651). F: 209—210° (Zers.) (Pl., C.).

9. **x.x.x-Tripropyl-chinolin** $C_{18}H_{25}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3C_9H_4N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolinhydrochlorid mit Propylalkohol im Rohr auf 180° (van Hove, *C.* **1907** I, 235). — Kp: 348° (korr.). — Pikrat. F: 133—134°.

10. **3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin, β-n-Amyl-α-n-hexyl-chinolin** $C_{20}H_{29}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Önanthol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, neben 3-n-Amyl-2-n-hexyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Doebner, v. Miller, *B.* **17**, 1719). Aus 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin-carbonsäure-(8) bei der Destillation für sich oder mit Zinkstaub (Niementowski, Orzechowski, *B.* **28**, 2820). — Kp: 355° (N., O.). Unlöslich in kalter Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (D., v. M.). — $2C_{20}H_{29}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (D., v. M.). — Pikrat $C_{20}H_{29}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (D., v. M.).

5 (oder 7)-Nitro-3-n-amyl-2-n-hexyl-chinolin $C_{20}H_{28}O_2N_2$, Formel V oder VI. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin-hydrochlorid mit Önanthol in Alkohol auf dem Wasserbad (v. Miller, *B.* **24**, 1737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther, Petroläther, Aceton und Alkohol.

Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol 5 (oder 7)-Amino-3-n-amyl-2-n-hexyl-chinolin. — Pikrat $C_{20}H_{28}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 153°.

11. 2-n-Tridecyl-chinolin, α-n-Tridecyl-chinolin $C_{22}H_{33}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Anilin mit Myristinaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum (KRAFFT, *B.* **23**, 2363). — Krystallmasse. F: 31—32°. Kp_{10}: ca. 246°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_{22}H_{33}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

[Formel: Chinolinring mit N, $\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH_3$]

H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N$.

1. Stammkerne $C_{11}H_9N$.

1. ***2-Phenyl-pyridin, α-Phenyl-pyridin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Phenyl-pyridin beim Erwärmen von Pyridin mit Benzoldiazoniumchlorid (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2003; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 1373). Bei der Zinkstaub-Destillation von 2-Phenyl-pyridon-(6) (Syst. No. 3115) (LEBEN, *B.* **29**, 1678). Bei der Destillation des Calciumsalzes der 2-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3294) mit Ätzkalk im Vakuum (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 472). — Flüssigkeit. Kp_{749}: 268,5—270,5°; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf; ist schwerer als Wasser; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (S., C.). — Wird von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung hauptsächlich zu Benzoesäure, in saurer Lösung zu Picolinsäure oxydiert (TSCH.; vgl. dazu DELÉPINE, *Bl.* [4] **41** [1927], 392). Beim Kochen mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure bildet sich Picolinsäure (S., C.). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PdCl_4$. Goldgelbe Blättchen (MÖHLAU, *B.* **39**, 862). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelbe Nadeln. F: 204° (L.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (S., C.). — Pikrat $C_{11}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 175° (L.), 169—172° (S., C.). Leicht löslich in heißem Alkohol (S., C.).

[Formel: Pyridinring mit N, $\cdot C_6H_5$]

6-Chlor-2-phenyl-pyridin $C_{11}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-pyridon-(6) (Syst. No. 3115) mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 150° (LEBEN, *B.* **29**, 1679). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther, sehr schwer in Wasser; unlöslich in verdünnter, löslich in konz. Salzsäure.

[Formel: Cl· Pyridinring mit N, $\cdot C_6H_5$]

2-[4-Nitro-phenyl]-pyridin $C_{11}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Im Gemisch mit 3-[4-Nitro-phenyl]-pyridin und 4-[4-Nitro-phenyl]-pyridin (vgl. FORSYTH, PYMAN, *Soc.* **1926**, 2914) beim Behandeln eines Gemenges von Pyridin und Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit Eisessig und wenig Acetylchlorid (KÜHLING, *B.* **28**, 527; **29**, 165). Im Gemisch mit anderen Produkten aus Pyridin und Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 279; vgl. dazu F., P.). — Nadeln. F: 130,5—131,5° (korr.) (F., P.).

[Formel: Pyridinring mit N, $\cdot C_6H_4\cdot NO_2$]

2. ***3-Phenyl-pyridin, β-Phenyl-pyridin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol mit Benzalchlorid und Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 192). Beim Leiten von N-Benzyl-pyrrol durch ein schwach glühendes Rohr, neben wenig Pyridin (PICTET, *B.* **38**, 1948). Bei der Destillation des Calciumsalzes der 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3294) mit Ätzkalk (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 456). — Hellgelbes, nach Pyridin und Diphenylamin riechendes Öl (CI., SI.). Kp_{719}: 266—267° (P.); Kp_{749}: 269—270° (SK., CO.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (SK., CO.). Ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; leicht löslich in Alkohol und Äther und in verd. Mineralsäuren (SK., CO.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Schwefelsäure Nicotinsäure (Syst. No. 3249) (SK., CO.). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangegelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Wird bei 100° wasserfrei (SK., CO.). Sehr schwer löslich in Wasser und in kalter verdünnter Salzsäure. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161—163,5° (SK., CO.), 162—163° (CI., SI.).

[Formel: Pyridinring mit N, $\cdot C_6H_5$ in 3-Stellung]

3. ***4-Phenyl-pyridin, γ-Phenyl-pyridin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Pyridin mit Benzoldiazoniumchlorid, neben 2-Phenyl-pyridin (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2003; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 1373). Beim Destillieren des Kaliumsalzes der 4-Phenyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) mit Kalk im Wasserstoffstrom (HANTZSCH, *B.* **17**, 1518). — Blättchen (aus Wasser). F: 77—78°; Kp: 274—275°; mit Wasserdampf nicht flüchtig (H.).

[Formel: Pyridinring mit N, C_6H_5 in 4-Stellung]

Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (H.). — Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert nach H. in wäßr. Lösung Pyridin-carbonsäure-(4), nach TSCH. (vgl. dazu DELÉPINE, *Bl.* [4] **41** [1927], 392) in wäßr. Lösung hauptsächlich Benzoesäure, in saurer Lösung Pyridin-carbonsäure-(4). Wird von Chromschwefelsäure nicht oxydiert (H.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Phenyl-piperidin (S. 291) (BALLY, *B.* **20**, 2590). — $2C_{11}H_9N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: ca. 155°; zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen größerer Mengen (H.). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Körner. Sehr schwer löslich in Wasser (H.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 195—196° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich gegen 215° dunkel färbt und sich oberhalb 220° zersetzt; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Wasser (H.).

4. ***2-Vinyl-chinolin, α-Vinyl-chinolin*** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus dem Hydrobromid der β-Brom-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 3259) und siedender konzentrierter Kaliumcarbonat-Lösung (EINHORN, LEHNKERING, *A.* **246**, 172). Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3114) mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 150—160° (METHNER, *B.* **27**, 2691). — Hellgelbes Öl. Läßt sich auch unter 10 mm Druck nicht destillieren (M.). Mit Wasserdampf flüchtig (Ei., L.; M.). — Hydrochlorid. Krystallinische, zerfließliche Masse (M.). — $C_{11}H_9N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 151—152° (unter Rotfärbung); sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $C_{11}H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 158—159° (Ei., L.), 152—153° (Zers.) (M.). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich bei 182°; unlöslich in Äther-Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (M.). — $2C_{11}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 186—187° (Ei., L.).

N·CH:CH₂

2. Stammkerne $C_{12}H_{11}N$.

1. ***2-Benzyl-pyridin, α-Benzyl-pyridin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid oder Benzyljodid im Rohr auf 250—270° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 249; *C.* **1901** II, 127). In geringer Menge bei der Destillation von 1-Methyl-2-benzal-1.2-dihydro-pyridin (s. u.) (DECKER, *B.* **38**, 2496). — Citronenähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{748}: 276° (TSCH., Ж. **33**, 255); Kp_{730}: 278° (korr.) (D.). D_0^0: 1,0756; D_0^{20}: 1,0536; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (TSCH., Ж. **33**, 255). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung je nach den Mengenverhältnissen 2-Benzoyl-pyridin oder Benzoesäure, in saurer Lösung Picolinsäure (TSCH., Ж. **33**, 251, 700; *B.* **37**, 1373; vgl. DELÉPINE, *Bl.* [4] **41** [1927], 392). Wird durch Kochen mit Natrium und Alkohol zu 2-Benzyl-piperidin reduziert (TSCH., Ж. **34**, 508). Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° α-Phenyl-α-[α-pyridyl]-äthylen (S. 443) und β-Phenyl-β-[α-pyridyl]-trimethylenglykol (Syst. No. 3138) (TSCH., *J. pr.* [2] **69**, 310). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 183°; löslich in heißem Wasser (TSCH., Ж. **33**, 256). — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Monoklin prismatisch (v. FEDOROW, *Z. Kr.* **46**, 212; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 695). F: 140°; leicht löslich in der Hitze in Aceton, Alkohol, Essigester und Benzol (TSCH., Ж. **33**, 256).

N·CH₂·C₆H₅

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-benzyl-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 2-Benzyl-pyridin mit Methyljodid auf 100° (DECKER, *B.* **38**, 2497). Eine farblose wäßrige Lösung der freien Base erhält man durch Einw. von Wasser auf die Benzol-Lösung des Anhydroderivats (s. u.). — Das Jodid zersetzt sich beim Aufbewahren in alkoh. Lösung an der Luft unter Bildung von Benzoesäureestern und anderen Produkten. Mit konz. Natronlauge gibt das Jodid das Anhydroderivat (s. u.). — Jodid $C_{13}H_{14}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfließt an der Luft.

N·CH₂·C₆H₅ / HO CH₃

Anhydroderivat, 1-Methyl-2-benzal-1.2-dihydro-pyridin $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-2-benzyl-pyridiniumjodid durch Einw. von konz. Natronlauge (DECKER, *B.* **38**, 2496). Durch Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid auf 1-Methyl-pyridon-(2) und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 150° (D.). — Orangefarbenes Öl. Löslich in Benzol mit gelber Farbe. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von 2-Benzyl-pyridin und anderen Produkten. Geht durch Einw. von Wasser in 1-Methyl-2-benzyl-pyridiniumhydroxyd über.

HC—CH=CH / HC—N—C:CH·C₆H₅ / CH₃

2. ***3-Benzyl-pyridin, β-Benzyl-pyridin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid oder Benzyljodid im Rohr auf 250—270° (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **36**, 2709). Beim Erhitzen von 3-Benzoyl-pyridin (Syst. No. 3186) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor im Rohr auf 190° (TSCH., *B.* **36**, 2711). — Nadeln. F: 34°; Kp_{740}: 286—287°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser; sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Wird von Natrium in alkoh. Lösung zu β-Benzylpiperidin (S. 296) reduziert. — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln oder Blättchen. F: 200—202° (Zers.). — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 126—127°. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***4-Benzyl-pyridin, γ-Benzyl-pyridin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid oder Benzyljodid im Rohr auf 250—270° (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **33**, 249; *C.* **1901** II, 127). — Flüssigkeit. Kp_{742}: 287°; D_0^0: 1,0756; D_0^{20}: 1,0614 (TSCH., Ж. **33**, 257). — Verhält sich bei der Oxydation analog 2-Benzyl-pyridin (S. 425). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Benzyl-piperidin (S. 296) und 4-Benzyl-piperidein (S. 327) (TSCH., Ж. **34**, 511; *C.* **1902** II, 597). Gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad α-Phenyl-α-[γ-pyridyl]-äthylen (S. 443), 4-[β-Oxy-α-phenyl-äthyl]-pyridin (Syst. No. 3115) und β-Phenyl-β-[γ-pyridyl]-trimethylenglykol (Syst. No. 3138) (TSCH., *J. pr.* [2] **69**, 315). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 207°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (TSCH., Ж. **33**, 257). — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Trikline Krystalle (v. FEDOROW, *Z. Kr.* **46**, 213; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 695). F: 136—138°; löslich in kaltem Aceton (TSCH., Ж. **33**, 258).

4. ***2-Methyl-4-phenyl-pyridin, α-Methyl-γ-phenyl-pyridin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation von 6-Methyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 3294) über Calciumoxyd im Wasserstoffstrom (BÜLOW, ISSLER, *B.* **36**, 2458). — Flüssigkeit von durchdringendem, an Diphenylamin erinnernden Geruch. Kp: ca. 280°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 203°.

5. ***2-Methyl-6-phenyl-pyridin, α-Methyl-α'-phenyl-pyridin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von Cinnamalacetoxim (Bd. VII, S. 390) (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1726). — Flüssigkeit. Kp: 280—281° (korr.); flüchtig mit Wasserdampf (SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat 6-Phenyl-pyridin-carbonsäure-(2), bei der Oxydation mit Chromsäure wenig Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) (SCH.). Wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Methyl-6-phenyl-piperidin und Iso-[2-methyl-6-phenyl-piperidin] reduziert (SCH.; SCH., MÜLLER, *B.* **33**, 2842; vgl. MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 422). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° 2-[6-Phenyl-pyridyl-(2)]-indandion-(1.3) (Syst. No. 3229) (GAEBELÉ, *B.* **36**, 3919). — $C_{12}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 150—151°; schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 135° (SCH.).

6. ***2-Propenyl-chinolin, α-Propenyl-chinolin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin mit Paraldehyd im Rohr auf ca. 210° (EISELE, *B.* **20**, 2043). — Flüssig. Kp: 249—253°. — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

$2^3.2^3.2^3$-Trichlor-2-[propen-(2¹)-yl]-chinolin, 2-[γ.γ.γ-Trichlor-α-propenyl]-chinolin $C_{12}H_8NCl_3 = CCl_3 \cdot CH:CH \cdot C_9H_6N$. *B.* Aus 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (Syst. No. 3114) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform (EINHORN, LEHNKERING, *A.* **246**, 165). — Blättchen (aus Essigester). F: 145°. — Ist beständig gegen alkoh. Kalilauge.

7. ***4.5-Benzo-indol-dihydrid-(2.3), 2.3-Dihydro-4.5-benzo-indol, 4.5-Benzo-indolin*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol, 1-Methyl-4.5-benzo-indolin („N-Methyl-dihydro-β-naphthindol") $C_{13}H_{13}N = C_{10}H_6 <{CH_2 \atop N(CH_3)}> CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-4.5-benzo-indol (S. 433) mit Zinn in siedender alkoholischer Salzsäure (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3143). — Blättchen

(aus Alkohol). F: 40—41°. — Liefert mit Natrium in siedendem Amylalkohol 1-Methyl-2.3.3'.4'.5'.6'-hexahydro-[benzo-1'.2':4.5-indol] (S. 331). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206° (korr.). — Pikrat $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen. F: 158° (korr.). Schwer löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat, 1.1-Dimethyl-4.5-benzo-indoliniumhydroxyd $C_{14}H_{17}ON = C_{10}H_6<\frac{CH_2}{N(CH_3)_2(OH)}>CH_2$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 1-Methyl-4.5-benzo-indolin und Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (PSCHORR, KARO, *B.* 39, 3143). — Jodid $C_{14}H_{16}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221° (korr.).

8. ***Carbazol-dihydrid-(1.4), 1.4-Dihydro-carbazol*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 25 g Carbazol mit 30 g Natrium in 1 l siedendem Amylalkohol (vom Siedepunkt 128—132°), neben anderen Produkten (SCHMIDT, SCHALL, *B.* 40, 3227). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Toluol). F: 229°. Kp: 337—338°. — Gibt bei weiterer Reduktion mit Natrium in Amylalkohol 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol (S. 416). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150—160° erhält man 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol (S. 332). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht N-Acetyl-carbazol. — Pikrat $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 165°, schmilzt bei 179—180°. Wird durch Wasser gespalten.

9-Nitroso-1.4-dihydro-carbazol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_{12}H_{10}N\cdot NO$. *B.* Aus 1.4-Dihydro-carbazol in Äther durch Einw. von Natriumnitrit und 30%iger Essigsäure unter Kühlung (SCHMIDT, SCHALL, *B.* 40, 3228). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 65°; F: 72—73° (Zers.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol auf ca. 50° unter Bildung von Carbazol.

9. ***Julol*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. REISSERT (*B.* 24, 845) hat für den Namen „Julol" die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung eingeführt.

3. Stammkerne $C_{13}H_{13}N$.

1. ***Tetravinylpyridin*** $C_{13}H_{13}N = (CH_2:CH)_4C_5HN$. Eine Verbindung $C_{13}H_{13}N$, in der vielleicht ein Tetravinylpyridin vorliegt, s. S. 211.

2. ***2-β-Phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan, α-Stilbazol-dihydrid, Dihydro-α-stilbazol*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Stilbazol (S. 441) mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr (BAURATH, *B.* 21, 821). — Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch. F: —3°. Kp_{766}: 289,5° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 1,0465. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — $C_{13}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 149—150°. — $C_{13}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Krystalle. F: 149°. — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185—186°. Schwer löslich in Wasser.

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan, α-Stilbazol-dibromid $C_{13}H_{11}NBr_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Stilbazol (S. 441) und 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (BAURATH, *B.* 20, 2719; 21, 820). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (B.). — Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in Wasser α-Phenyl-α'-[α-pyridyl]-äthylenglykol (Syst. No. 3138) und wenig α-Stilbazol (LADENBURG, KROENER, *B.* 36, 120). Beim Erhitzen mit der berechneten Menge konzentrierter alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 115—125° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure erhält man Desoxybenzazoin (Syst. No. 3186) (L., K.).

α.β-Dibrom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 2'-Nitro-α-stilbazol-dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2'-Nitro-α-stilbazol (S. 442) und der berechneten Menge Brom in Chloroform (FEIST, *B.* 34, 465; *Ar.* 240, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°[1]).

α.β-Dibrom-α-[3-nitro-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 3'-Nitro-α-stilbazol-dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3'-Nitro-α-stilbazol (S. 442) und der berechneten Menge Brom in verd. Salzsäure (SCHUFTAN, *B.* 23, 2717) oder in Chloroform (FEIST, *B.* 34, 466; *Ar.* 240, 253). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145° (SCH.), 153° (F.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von RÄTH, LEHMANN, *B.* 58, 344 für 2'-Nitro-α-stilbazol-dibromid der Schmelzpunkt 182° angegeben.

α.β-Dibrom-α-[4-nitro-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 4′-Nitro-α-stilbazol-dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4′-Nitro-α-stilbazol und Brom in Chloroform (FEIST, *B.* **34**, 466; *Ar.* **240**, 251). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

3. ***4-β-Phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, γ-Stilbazol-dihydrid, Dihydro-γ-stilbazol*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von γ-Stilbazol (S. 442) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 150° (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2837). Aus 4-β-Phenäthyl-pyridin-carbonsäure-(3) durch Destillation mit Calciumoxyd oder durch Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 230° (FELS, *B.* **37**, 2147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (FR.), 69—71° (FE.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Benzoesäure und Isonicotinsäure (FE.). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Flocken (aus Alkohol + Äther). F: ca. 180° (FR.). — $C_{13}H_{13}N + HI$. Braunrote Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 150° (FR.). — $C_{13}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 166° (FR.), 183—185° (FE.). Zersetzt sich bei ca. 215° (FE.). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. F: 214° (FR.), 214—215° (Zers.) (FE.). Sehr schwer löslich in Wasser (FE.). — Pikrat. Citronengelbe Nadeln. F: 162—163°; zersetzt sich bei ca. 230° (FE.).

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, γ-Stilbazol-dibromid $C_{13}H_{11}NBr_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Stilbazol und Brom in Chloroform (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 160). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: ca. 228—230°.

α.β-Dijod-α-phenyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, γ-Stilbazol-dijodid $C_{13}H_{11}NI_2 = NC_5H_4 \cdot CHI \cdot CHI \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Stilbazol und Jod in Alkohol in Gegenwart von Quecksilberchlorid (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 160). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 180°.

α.β-Dibrom-α-[3-nitro-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthan, 3′-Nitro-γ-stilbazol-dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3′-Nitro-γ-stilbazol (S. 443) und Brom in Chloroform-Lösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2839). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 190°.

4. ***2.5-Dimethyl-6-phenyl-pyridin, α.β′-Dimethyl-α′-phenyl-pyridin*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation des Oxims des ε-Oxo-β-methyl-α-phenyl-α.γ-hexadiens (Bd. VII, S. 391) (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1937). — Gelbliches Öl. Kp: 286—288° (korr.). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°.

5. ***2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin, α.α′-Dimethyl-γ-phenyl-pyridin*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Kalk (BALLY, *B.* **20**, 2591). — Prismen (aus Äther). F: 54,5—55°. Kp_{731}: 287°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin (S. 300) und andere Produkte. — $C_{13}H_{13}N + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Gibt das Krystallwasser bei 120° ab. Schmilzt nicht bis 300°. — $C_{13}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. F: 177° (Zers.). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 222°.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{17}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)C_5H_2N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin und Methyljodid (BALLY, *B.* **20**, 2593). — Jodid $C_{14}H_{16}N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{14}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 248—250°.

6. ***Acridin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin*** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und Cyclohexanon durch Erhitzen auf ca. 130° oder durch Einw. von alkoholisch-wäßriger Natronlauge bei Zimmertemperatur (BORSCHE, *B.* **41**, 2206). Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) über den Schmelzpunkt (B.). — Tafeln (aus Ligroin). F: 54,5—55°. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd im Kohlensäurestrom Acridin. — $3C_{13}H_{13}N + 3HCl + 2AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver (aus alkoh. Salzsäure). F: 156—158°. — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 233—235°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (Dunkelfärbung).

Hydroxymethylat $C_{14}H_{17}ON = C_{13}H_{13}N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin und Methyljodid auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **41**, 2206). — Jodid $C_{14}H_{16}N \cdot I$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 202—204°.

7. ***7.8-Benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin*** („Tetrahydro-α-naphthochinolin") $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7.8-Benzochinolin (S. 463) mit Zinn in 38%iger Salzsäure (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2475). — Blättchen (aus Ligroin). F: 46,5° (B., ST.). Brechungsvermögen in Benzol: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 200. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln fluorescieren intensiv blau (B., ST.). — Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich eine bei 270° noch nicht schmelzende, schwer lösliche Base (B., ST.). Gibt mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln in saurer Lösung eine intensiv karmoisinrote Färbung (B., ST.). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Prismen. F: 260—261° (B., ST.).

1-Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}ON_2 = C_{13}H_{12}N \cdot NO$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzochinolin und Natriumnitrit in Salzsäure (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2477). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 59,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser violettrot.

8. ***5.6-Benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin*** („Tetrahydro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.6-Benzo-chinolin (S. 464) mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2643). — Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 93,5° (B., M.). Brechungsvermögen in Benzol: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 202. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser; ist flüchtig mit Wasserdampf; die Lösungen in Mineralsäuren fluorescieren blau (B., M.). — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol unter Kühlung 1-Benzoldiazo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin (s. u.) (B., M.). Gibt in saurer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefrotbraune, mit Kaliumdichromat eine dunkelbraune Färbung (B., M.). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Blättchen oder Tafeln. F: 230,5—231°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure (B., M.).

1-Acetylderivat $C_{15}H_{15}ON = C_{13}H_{12}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2645). — Tafeln. F: 77°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

1-Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}ON_2 = C_{13}H_{12}N \cdot NO$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolin und Natriumnitrit in saurer Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2644). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 105,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und siedendem Alkohol.

1-Benzoldiazo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin $C_{19}H_{17}N_3 = C_{13}H_{12}N \cdot N : N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin, Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2645). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 96,5—97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Bildung von 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin und Phenol.

9. ***2-Methyl-4.5-benzo-indol-dihydrid-(2.3), 2-Methyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol, 2-Methyl-4.5-benzo-indolin*** („Hydromethyl-β-naphthindol") $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-4.5-benzo-indol (S. 445) und Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHLIEPER, *A.* **236**, 183). — Goldgelbes Öl. Kp_{20}: 190—200°. Die ätherische Lösung fluoresciert stark blau. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme. Gibt mit salpetriger Säure ein öliges Nitrosoderivat. — **Chloroplatinat.** Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln (aus Benzol).

4. Stammkerne $C_{14}H_{15}N$.

1. ***2-[β-m-Tolyl-äthyl]-pyridin, α-m-Tolyl-β-[α-pyridyl]-äthan, 3'-Methyl-α-stilbazol-dihydrid, 3'-Methyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Methyl-α-stilbazol (S. 445) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140—150° (FREUND, *B.* **39**, 2836). — Öl. Kp_{35}: 220°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 79—80°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 156—157°. — **Pikrat** $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 131—132°.

α.β-Dibrom-α-m-tolyl-β-[α-pyridyl]-äthan, 3'-Methyl-α-stilbazol-dibromid $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich aus 3'-Methyl-α-stilbazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (FREUND, *B.* **39**, 2836). — $C_{14}H_{13}NBr_2 + HBr$. F: 145—146°.

2. ***2-[β-p-Tolyl-äthyl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[α-pyridyl]-äthan, 4'-Methyl-α-stilbazol-dihydrid, 4'-Methyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Methyl-α-stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (DIERIG, *B.* **35**, 2776). — Öl. Kp: 294—296°. Färbt sich an der Luft erst gelb, dann braun. Löslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 138° bis 140°. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 180° (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

(Formel: Pyridinring, N; ·$CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$)

α.β-Dibrom-α-p-tolyl-β-[α-pyridyl]-äthan, **4'-Methyl-α-stilbazol-dibromid** $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich aus 4'-Methyl-α-stilbazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (DIERIG, *B.* **35**, 2775). — $C_{14}H_{13}NBr_2 + HBr$. F: 170° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

3. ***4-[β-m-Tolyl-äthyl]-pyridin, α-m-Tolyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, 3'-Methyl-γ-stilbazol-dihydrid, 3'-Methyl-dihydro-γ-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Methyl-γ-stilbazol (S. 446) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140—150° (FREUND, *B.* **39**, 2835). — Flüssigkeit. Kp_{60}: ca. 220°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 171—172°. — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122—124°.

(Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ an Pyridinring, N)

α.β-Dibrom-α-m-tolyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, **3'-Methyl-γ-stilbazol-dibromid** $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3'-Methyl-γ-stilbazol und Brom in Chloroform (FREUND, *B.* **39**, 2835). — F: 125—127°.

4. ***4-[β-p-Tolyl-äthyl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[γ-pyridyl]-äthan, 4'-Methyl-γ-stilbazol-dihydrid, 4'-Methyl-dihydro-γ-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Methyl-γ-stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 160° (DÜRING, *B.* **38**, 165). — Flüssigkeit. Kp_{80}: 220°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 135° und schmilzt bei 140°. — $C_{14}H_{15}N + HBr$. Krystalle. F: 149—150°. — Hydrojodid. Hellgelbe Büschel. Sintert bei 132° und schmilzt bei 138°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 155°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: ca. 110°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. F: 194° (Zers.).

(Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ an Pyridinring, N)

5. ***4-Methyl-2-β-phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4-Methyl-α-stilbazol-dihydrid, 4-Methyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-α-stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° (BACHÉR, *B.* **21**, 3076). — Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp: 290—295°. Ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^0: 1,0283. — $C_{14}H_{15}N + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 93° bis 95°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 154° bis 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

(Formel: CH_3 an Pyridinring, N; ·$CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$)

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, **4-Methyl-α-stilbazol-dibromid** $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-α-stilbazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (BACHÉR, *B.* **21**, 3075). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°.

α.β-Dibrom-α-[4-nitro-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, **4'-Nitro-4-methyl-α-stilbazol-dibromid** $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 4'-Nitro-4-methyl-α-stilbazol (KNICK, *B.* **35**, 2792). — Hellgelbe Krystalle.

6. ***2-Methyl-6-β-phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 6-Methyl-α-stilbazol-dihydrid, 6-Methyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$ Pyridinring, N, $\cdot CH_3$)

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, **6-Methyl-α-stilbazol-dibromid** $C_{14}H_{13}NBr_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Methyl-α-stilbazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (SCHUSTER, *B.* **25**, 2401). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.).

7. ***8-Methyl-2-butenyl-chinolin*** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.8-Dimethyl-chinolin mit Propionaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid

(Formel: Chinolinring, N; $\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$; CH_3)

(Hoffmann, *B.* 38, 3714). — Schmierige Masse. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Gelbe Krystalle. F: 198° bis 199°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + HgCl_2$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213°.

8. ***2-Methyl-5.6-benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin*** („Tetrahydro-β-naphthochinaldin") $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin (S. 471) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Bamberger, Müller, *B.* 24, 2646). — Prismen (aus Ligroin). F: 51,5—52°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Tafeln. F: 239—240°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure.

CH₂ CH₂ NH CH·CH₃

1-Acetylderivat $C_{16}H_{17}ON = C_{14}H_{14}N\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 86—86,5° (Bamberger, Müller, *B.* 24, 2647). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}ON_2 = C_{14}H_{14}N\cdot NO$. Strohgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 69—69,5° (Bamberger, Müller, *B.* 24, 2647). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

9. ***2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indol-dihydrid-(2.3), 2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol, 2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indolin*** („Hydrodimethyl-β-naphthindol") $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indol (S. 448) mit Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (Steche, *A.* 242, 370). — Hellgelbes, zähflüssiges Öl. Leicht löslich in Mineralsäuren. — Gibt mit Oxydationsmitteln eine rote Färbung.

CH·CH₃ NH CH·CH₃

5. Stammkerne $C_{15}H_{17}N$.

1. ***3-[4-Isopropyl-benzyl]-pyridin, β-Cuminyl-pyridin*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit N-Benzoyl-piperidin im Rohr auf 235—240°, neben β.β'-Dicuminyl-pyridin und wenig Tricuminyl-pyridin (Rügheimer, *A.* 280, 61, 71). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. Kp_{110}: 240—250°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 208—213°.

·CH₂·C₆H₄·CH(CH₃)₂ N

2. ***4-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4.4'-Dimethyl-α-stilbazol-dihydrid, 4.4'-Dimethyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 4.4'-Dimethyl-α-stilbazol (S. 449) mit Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 170° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (Langer, *B.* 38, 3707). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 142°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 168°.

CH₃ N ·CH₂·CH₂·C₆H₄·CH₃

3. ***2-Methyl-6-[β-p-tolyl-äthyl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 6.4'-Dimethyl-α-stilbazol-dihydrid, 6.4'-Dimethyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

CH₃·C₆H₄·CH₂·CH₂· N ·CH₃

α.β-Dibrom-α-p-tolyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 6.4'-Dimethyl-α-stilbazol-dibromid $C_{15}H_{15}NBr_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6.4'-Dimethyl-α-stilbazol und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff (Werner, *B.* 36, 1684). — Färbt sich bei 144° dunkelbraun, schmilzt bei 154°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

4. ***5-Äthyl-2-β-phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan, 5-Äthyl-α-stilbazol-dihydrid, 5-Äthyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Äthyl-α-stilbazol (S. 449) mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160—165° (Plath, *B.* 21, 3093). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{761}: 316,3° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 1,016. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Öl. Erstarrt nach langem Aufbewahren im Exsiccator zu einer gelben, undeutlich krystallinischen Masse. — $C_{15}H_{17}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 136,5°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 168°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

C₂H₅· N ·CH₂·CH₂·C₆H₅

α.β - Dibrom - α - phenyl - β - [5 - äthyl - pyridyl - (2)] - äthan, 5 - Äthyl - α - stilbazol-dibromid $C_{15}H_{15}NBr_2 = NC_5H_3(C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Äthyl-α-stilbazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (PLATH, *B.* **21**, 3098; **22**, 1059). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5—128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in Chloroform. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130—140° wird 5-Äthyl-α-stilbazol regeneriert (P., *B.* **22**, 1060). Gibt beim Kochen mit Silberacetat und etwas Eisessig α.β-Diacetoxy-α-phenyl-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan (Syst. No. 3138) (P., *B.* **22**, 1059).

5. ***8-Methyl-2-[2³-metho-buten-(2¹)-yl]-chinolin, 8-Methyl-2-[γ-methyl-α-butenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.8-Dimethylchinolin mit Isobutyraldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid zum Sieden (HOFFMANN, *B.* **38**, 3714). — Schmierige Masse. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Gelbe Krystalle. F: 254°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 190—191°. — **Pikrat** $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165°.

(Formel: $\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)_2$; N; CH_3)

6. Stammkerne $C_{16}H_{19}N$.

1. ***2 - [4 - Isopropyl - β - phenäthyl] - pyridin, α - [4 - Isopropyl - phenyl] - β - [α - pyridyl] - äthan, 4'-Isopropyl-α-stilbazol-dihydrid, 4'-Isopropyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{16}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$)

α.β - Dibrom - α - [4 - isopropyl - phenyl] - β - [α - pyridyl] - äthan, 4'-Isopropyl-α-stilbazol-dibromid $C_{16}H_{17}NBr_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4'-Isopropyl-α-stilbazol und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff (BACKE, *B.* **34**, 1895). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160°.

2. ***4-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-pyridin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthan, 4'-Isopropyl-γ-stilbazol-dihydrid, 4'-Isopropyl-dihydro-γ-stilbazol*** $C_{16}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Isopropyl-γ-stilbazol (S. 453) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 160° (FREUND, *B.* **39**, 2834). — Gelbliches Öl. Kp_{35}: 185—195°. — $C_{16}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 116—117°.

(Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$; N)

α.β - Dibrom - α - [4 - isopropyl - phenyl] - β - [γ - pyridyl] - äthan, 4'-Isopropyl-γ-stilbazol-dibromid $C_{16}H_{17}NBr_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4'-Isopropyl-γ-stilbazol und Brom in Chloroform-Lösung (FREUND, *B.* **39**, 2834). — Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 135°, schmilzt bei 144—146°.

3. ***5 - Äthyl - 2 - [β - p - tolyl - äthyl] - pyridin, α - p - Tolyl - β - [5 - äthyl - pyridyl-(2)]-äthan, 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazol-dihydrid, 4'-Methyl-5-äthyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{16}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazol mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° und zerlegt das entstandene Perjodid mit Kalilauge (LANGER, *B.* **38**, 3706). — Kp_{18}: 198°. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 42°. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 156—157°.

(Formel: $C_2H_5\cdot$; N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$)

4. ***2.4-Dimethyl-6-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pyridin, α.γ - Dimethyl - α' - [2.4.6 - trimethyl - phenyl] - pyridin*** $C_{16}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. Vielleicht besitzt das in Bd. III, S. 59 als Verbindung $C_{16}H_{19}N$(?) beschriebene Kondensationsprodukt aus Aceton und Harnstoff diese Konstitution.

(Formel: CH_3; $(CH_3)_3C_6H_2\cdot$; N; $\cdot CH_3$)

J. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N$.

1. Stammkerne $C_{12}H_9N$.

1. ***6.7 - Benzo - indol, [Naphtho - 1'.2': 2.3 - pyrrol]***[1]) („α-Naphthindol") $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxo-6.7-benzo-indolin (Syst. No. 3186) mit Zinkstaub (PSCHORR, KUHTZ, *B.* **38**, 218). Beim Erhitzen von 6.7-Benzo-indol-carbonsäure-(2) auf 210—220° (SCHLIEPER, *A.* **239**, 235). Beim Erhitzen

(Formel: CH; NH; CH)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

des Natriumsalzes der 6.7-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) mit Zinkstaub (P., K., *B.* **38**, 218). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der [Benzo-1'.2':6.7-indol]-disulfonsäure-(2.3') mit Zinkstaub (P., K., *B.* **38**, 219). — Blättchen (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 174—175° (unkorr.) (SCH.), 179—180° (korr.) (P., K.). Sublimiert bei 220—230° (SCH.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (SCH.). Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SCH.). — Gibt beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd und verd. Essigsäure einen blaugrünen, in Chloroform löslichen Niederschlag (SCH.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine krystallisierte Dihydroverbindung, deren Oxalat (Nadeln aus Alkohol) bei 166° schmilzt (SCH.). — Verhalten im Organismus von Hunden und Kaninchen: BENEDICENTI, *Ar. Pth. Spl.* **1908**, 70. — Ein mit der alkoh. Lösung befeuchteter Fichtenspan wird durch Salzsäure blauviolett gefärbt (SCH.). — $2C_{12}H_9N + HCl$. Flockiger Niederschlag (SCH.). — Pikrat. Rote Nadeln (aus Benzol). F: 183—184° (korr.) (P., K.).

2. ***4.5-Benzo-indol, [Naphtho-2'.1':2.3-pyrrol]***[1] („β-Naphthindol") $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Äthyliden-β-naphthylhydrazin oder besser von Brenztraubensäureäthylester-β-naphthylhydrazon mit Zinkchlorid (SCHLIEPER, *A.* **236**, 177)[2]. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.5-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) für sich oder besser bei Gegenwart von Zinkstaub (HINSBERG, SIMCOFF, *B.* **31**, 251). — Krystalle. F: 39—40° (H., SI.). Siedet oberhalb 360°; Kp_{18}: 222° (korr.) (SCH.). Leicht löslich in Chloroform (H., SI.) sowie in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (SCH.), schwerer in Ligroin, schwer in Wasser (SCH.; H., SI.). Die Lösungen fluorescieren grünblau (SCH.). — Wird durch Eisenchlorid und Chromsäure in feste Produkte verwandelt (SCH.). Gibt beim Behandeln mit Salzsäure eine krystallisierte, in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Äther fast unlösliche Verbindung (SCH.). — Ein mit der alkoh. Lösung befeuchteter Fichtenspan wird durch Salzsäure blauviolett gefärbt (SCH.; H., SI.). Setzt man Natriumnitrit zu der Lösung in Eisessig, so entsteht eine dunkelrote Färbung und nach Verdünnen mit Wasser ein braungelber Niederschlag (SCH.). — Pikrat $C_{12}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). Unlöslich in kaltem Wasser (SCH.; H., SI.).

1-Methyl-4.5-benzo-indol („N-Methyl-β-naphthindol") $C_{13}H_{11}N = C_{10}H_6<\frac{CH=}{N(CH_3)}>CH$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der 1-Methyl-4.5-benzo-indol-sulfonsäure-(2) mit Salzsäure (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3142). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 53°. $Kp_{0,5}$: 160°. — Liefert beim Kochen mit Zinn und alkoh. Salzsäure 1-Methyl-4.5-benzo-indolin (S. 426). — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 172—173° (korr.).

1-Äthyl-4.5-benzo-indol („N-Äthyl-β-naphthindol") $C_{14}H_{13}N = C_{10}H_6<\frac{CH=}{N(C_2H_5)}>CH$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der 1-Äthyl-4.5-benzo-indol-sulfonsäure-(2) mit Salzsäure (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid einen roten Farbstoff. Färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violett.

3. ***Diphenylenimin, Dibenzopyrrol, Carbazol*** $C_{12}H_9N = C_6H_4<\frac{}{NH}>C_6H_4$. Bezifferung der vom Namen „Carbazol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Literatur: G. COHN, Die Carbazolgruppe [Leipzig 1919].

B. und *Darst.* Carbazol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer; es ist in den bei 320—360° übergehenden Anteilen des Rohanthracens enthalten (GRAEBE, GLASER, *B.* **5**, 12; *A.* **163**, 343; GR., *A.* **202**, 20; PERKIN, zit. bei GRAEBE, *A.* **202**, 21; ZEIDLER, *A.* **191**, 296). Carbazol bildet sich aus Anilin beim Erhitzen mit Kalk (BRAUN, GREIFF, *B.* **5**, 276; vgl. GRAEBE, *A.* **167**, 127) sowie beim Leiten des Dampfes durch ein rotglühendes Porzellanrohr (GR., *B.* **5**, 376; *A.* **167**, 125) oder über einen rotglühenden Eisendraht (LÖB, *B.* **34**, 918). Aus Diphenylamin beim Leiten des Dampfes durch ein glühendes Porzellanrohr (GR., *B.* **5**, 377; *A.* **167**, 128; **174**, 180) sowie beim Leiten des Dampfes

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Das β-Naphthindol von SCHLIEPER ist mit der von HINSBERG, SIMCOFF erhaltenen Verbindung identisch. 5.6-Benzo-indol, dessen Konstitution für die Verbindung von SCHLIEPER allenfalls in Frage kommen könnte, wird von der I. G. Farbenindustrie (*C.* **1930** II, 811; **1931** I, 1832) mit dem Schmelzpunkt 68—70° beschrieben (Beilstein-Redaktion).

mit Luft und Wasserdampf über Vanadinpentoxyd-Asbest bei schwacher Rotglut (WALTER, D.R.P. 168291; *C.* **1906** I, 1199; *Frdl.* **8**, 31). Aus Methyldiphenylamin beim Leiten des Dampfes durch ein glühendes Porzellanrohr (GR., *A.* **174**, 181). In reichlicher Menge beim Überleiten von 2-Amino-diphenyl über schwach glühenden Kalk (BLANK, *B.* **24**, 306). Carbazol entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-diphenyl mit 25%iger Schwefelsäure oder 15%iger Salzsäure auf 200° (TÄUBER, *B.* **24**, 200). In fast quantitativer Ausbeute beim Eintragen einer Diazo-Lösung aus 2.2'-Diamino-diphenyl in eiskalte überschüssige Kaliumsulfid-Lösung (TÄUBER, *B.* **26**, 1703). Entsteht ferner aus diazotiertem 2.2'-Diamino-diphenyl bei Einw. von Zinnchlorür (TÄUBER, *B.* **26**, 1703), von Kupferpulver (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3331) oder von Kaliumjodid (MASCARELLI, BENATI, *R. A. L.* [5] **16** II, 565; *G.* **38** II, 625). Durch Destillation von 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol über Bleioxyd-Bimsstein (BORSCHE, *A.* **359**, 75); entsteht auf gleiche Weise aus 6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol und aus 8-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (B.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-benztriazol bis auf 360° (GRAEBE, ULLMANN, *A.* **291**, 16). Durch Destillieren von 1-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5) mit Kalk (ULLMANN, *B.* **31**, 1697; *A.* **332**, 84). Beim Kochen von Thiodiphenylamin (Syst. No. 4198) mit Kupferpulver im Leuchtgasstrom (GOSKE, *B.* **20**, 233). Aus Strychnin in geringer Menge bei der trocknen Destillation (LOEBISCH, SCHOOP, *M.* **7**, 614), bei der Destillation mit Zinkstaub (L., SCH., *M.* **7**, 611) und bei der Destillation mit Natronkalk (L., MALFATTI, *M.* **9**, 628). Aus Brucin bei der Destillation mit Zinkstaub (L., SCH., *M.* 7, 613).

Technische Darstellung. Zur Isolierung von Carbazol aus Rohanthracen verschmilzt man dieses mit Ätzkali, destilliert das Anthracen im Vakuum ab und zerlegt das zurückbleibende Carbazol-Kalium durch Behandlung mit Wasser (GRAEBE, *A.* **202**, 21; AGFA, D.R.P. 178764; *C.* **1907** I, 197; *Frdl.* **8**, 228; vgl. G. COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 88).

Blättchen und Tafeln (durch Sublimation oder durch Krystallisation aus Xylol). F: 245° (ZEIDLER, *A.* **191**, 296), 238° (GRAEBE, GLASER, *A.* **163**, 346). Kp: 354—355° (korr.) (GR., GL.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1475 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 968). Zeigt schwache violette Fluorescenz (ZEI., *A.* **191**, 297). Ist schwach triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). Über Luminescenz unter dem Einfluß von Teslaströmen vgl. KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 724. Über Leuchterscheinungen beim Erhitzen an der Luft, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Bromwasser vgl. TR., *Ph. Ch.* **53**, 90. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 14° 0,92 Tle, bei Siedetemperatur 3,88 Tle. Carbazol; 100 Tle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Tle., bei 100° 5,46 Tle. Carbazol (v. BECHI, *B.* **12**, 1978). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in der Kälte, leichter in der Hitze in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform (GR., GL.). Leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 665.

Carbazol wird bei der Destillation über glühenden Zinkstaub nicht verändert (GRAEBE, GLASER, *B.* **5**, 13; *A.* **163**, 348). Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 200—220° 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol und geringe Mengen einer flüssigen Base (PADOA, CHIAVES, *R. A. L.* [5] **16** II, 763; *G.* **38** I, 237). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und rotem Phosphor auf 220—240° 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol (GRAEBE, GLASER, *A.* **163**, 352), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und Phosphor bis auf 300—360° 3.3'-Dimethyl-dicyclopentyl(?) (GR., GL., *A.* **163**, 356; vgl. J. SCHMIDT, SIEGWART, *B.* **45** [1912], 1785). Carbazol gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol 1.4-Dihydro-carbazol und 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol (ZANETTI, *B.* **26**, 2006; J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3227). Leitet man Chlor in eine Suspension von Carbazol in Eisessig, bis das Reaktionsprodukt hellgrün erscheint, so erhält man 1.3.6-Trichlor-carbazol (GRAEBE, *A.* **202**, 27). Carbazol gibt in Chloroform-Lösung mit 1 Tl. Sulfurylchlorid 3-Chlor-carbazol, mit 1,6 Tln. Sulfurylchlorid 3.6-Dichlor-carbazol (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 238, 240). Beim Erhitzen von Carbazol mit überschüssigem Antimonpentachlorid bis auf 360° erhält man Hexachlorbenzol; unter nicht genau ermittelten Versuchsbedingungen wurde ausschließlich Dekachlordiphenyl erhalten (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2875). Carbazol gibt mit überschüssigem Brom 1.3.6.8-Tetrabrom-carbazol (VOTOČEK, *Ch. Z.* **20**, Repert. 190; vgl. LINDEMANN, MÜHLHAUS, *B.* **58** [1925], 2375). Durch Einw. von Kaliumbromid, Kaliumbromat und Salzsäure auf Carbazol in Eisessig entsteht 3-Brom-carbazol (VAUBEL, *Z. Ang.* **14**, 784). Carbazol liefert mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol 3.6-Dijod-carbazol (CLASSEN, D.R.P. 81929; *Frdl.* **4**, 1096). Gibt mit Kaliumnitrit und verd. Essigsäure N-Nitroso-carbazol (ZEIDLER, *A.* **191**, 304); N-Nitroso-carbazol entsteht auch bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Carbazol in Benzol (WIRTH, D.R.P. 122852; *Frdl.* **6**, 48; *C.* **1901** II, 517; vgl. RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1678), während man beim Einleiten von Salpetersäure enthaltenden nitrosen Gasen in eine

Suspension von Carbazol in Eisessig N-Nitroso-3-nitro-carbazol erhält (R., St.). Carbazol gibt beim Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80° 3-Nitro-carbazol (Votoček, *Ch. Z.* **20**, Repert. 190; R., St., *B.* **34**, 1672; Ziersch, *B.* **42**, 3797) und geringere Mengen 1-Nitro-carbazol (Z.; vgl. Morgan, Mitchell, *Soc.* **1931**, 3283); dieselben Reaktionsprodukte erhält man beim Behandeln von Carbazol mit Natriumnitrit in Eisessig, Zufügen eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Lindemann, *B.* **57** [1924], 557). Die Nitrierung mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80—100° führt zu 3.6-Dinitro-carbazol (BASF, D.R.P. 46438; *Frdl.* **2**, 447; vgl. Täuber, *B.* **25**, 132). Beim Erwärmen von Carbazol mit konzentrierter oder rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol (S. 441) (Graebe, *A.* **202**, 26; Z., *B.* **42**, 3797; vgl. dazu Borsche, Scholten, *B.* **50** [1917], 608), neben isomeren Tetranitrocarbazolen, deren Einheitlichkeit fraglich ist (Escales, *B.* **37**, 3596). Carbazol gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,84) Carbazol-disulfonsäure-(3.6?) (Bechhold, *B.* **23**, 2144; Schultz, Hauenstein, *J. pr.* [2] **76**, 338) und geringere Mengen Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6?) (Sch., H.). Carbazol bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bis auf 300° unverändert (Graebe, Glaser, *A.* **163**, 347). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Carbazol-Kalium (s. u.) (Graebe, *A.* **202**, 22). Beim Glühen von Carbazol-Kalium bildet sich Kaliumcyanid (Chem. Fabriks-A. G., D.R.P. 81237; *C.* **1895** II, 272). Natriumhydroxyd wirkt erst bei 320—340° auf Carbazol ein (Ch. F.-A.G.).

Carbazol-Kalium gibt beim Erhitzen mit Methyljodid 9-Methyl-carbazol (Graebe, *A.* **202**, 23). Carbazol gibt mit Formaldehyd-Lösung oder Polyoxymethylen bei 100° 3.3′-Methylen-di-carbazol (Syst. No. 3495) (Pulvermacher, Löb, *B.* **25**, 2766; vgl. Dutt, *Soc.* **125** [1924], 802). Reaktion von Carbazol mit Formaldehyd abspaltenden Stoffen: Votoček, Veselý, *B.* **40**, 410. Carbazol gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 220—240° N-Acetyl-carbazol (Graebe, Glaser, *A.* **163**, 351), beim Erhitzen mit Eisessig und Zinkchlorid oder mit Acetamid und Phosphorpentoxyd auf 150—160° ms-Methyl-carbazoacridin (?) (S. 481) (Bizzari, *G.* **21** II, 159, 352). Umsetzung mit α-Brom-propionsäure-äthylester: Bischoff, *B.* **31**, 2848. Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 160—170° (Mazzara, *B.* **24**, 278) oder mit Benzoesäureanhydrid auf 240° (Bizzari, *G.* **20**, 413) N-Benzoyl-carbazol. Beim Erhitzen mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 120—130° oder mit Benzamid und Phosphorpentoxyd auf 150° entsteht ms-Phenyl-carbazoacridin (?) (S. 525) (Bizzari, *G.* **20**, 407; **21** II, 353). Beim Schmelzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht das ameisensaure Farbsalz des Tri-carbazolyl-(3)-carbinols (Carbazolblau; Syst. No. 3848) (Suida, *B.* **12**, 1403; Bamberger, Müller, *B.* **20**, 1903; vgl. Copisarow, *Soc.* **117** [1920], 1542). Carbazol gibt mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff N-[2-Carboxy-benzoyl]-carbazol (S. 437) und 3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (Syst. No. 3369) (Stümmer, *M.* **28**, 411, 413 Anm. 1; vgl. Scholl, Neovius, *B.* **44** [1911], 1250; Ehrenreich, *M.* **32** [1911], 1103). Beim Leiten von Kohlendioxyd über Carbazol-Kalium bei 270° entsteht Carbazol-carbonsäure-(1) (Ciamician, Silber, *G.* **12**, 272; vgl. Cassella & Co., D. R. P. 241899; *Frdl.* **10**, 260; *C.* **1912** I, 299; Briscoe, Plant, *Soc.* **1928**, 1990). Carbazol gibt beim Kochen mit Dimethylen-d-glykonsäure in Essigsäure + Salzsäure 3.3′-Methylen-di-carbazol (Votoček, Veselý, *B.* **40**, 414).

Carbazol dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, z. B. Carbazolgelb, Hydronblau, Hydrongelb G. Vgl. G. Cohn in F. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 89.

Carbazol löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Oxydationsmitteln (HNO_3, CrO_3, Halogene) in Grün übergeht (Graebe, Glaser, *A.* **163**, 347). Gibt bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Benzaldehyd, m- und p-Nitro-benzaldehyd und Vanillin rote Färbungen, mit Furfurol eine rote bis violette, mit Glykose eine violette Färbung (Votoček, *C.* **1896** II, 490; vgl. Fleig, *C.* **1908** II, 1954). Beim Erwärmen von Carbazol mit Salicylaldehyd und konz. Schwefelsäure erhält man eine blaue Färbung (Carrara, *G.* **24** II, 537). Mit Chinon und konz. Schwefelsäure in Eisessig gibt Carbazol eine carminrote bis rotviolette Färbung (Hooker, *B.* **21**, 3300; *Am.* **10**, 443; Täuber, Löwenherz, *B.* **24**, 2599). Beim Erwärmen von Carbazol mit etwas Chloranil in Äther tritt eine rote Färbung auf (Ciusa, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667). Ein mit heißer alkoholischer Carbazol-Lösung getränkter Fichtenspan färbt sich bei Einw. von Chlorwasserstoff rot (H., *B.* **21**, 3299; *Am.* **10**, 441). Carbazol läßt sich im Rohanthracen durch die Bildung von Verbindungen mit Phenanthrenchinon und 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mikrochemisch nachweisen (Behrens, *R.* **19**, 387; **21**, 252). Bestimmung im Rohanthracen: H. Mallison in Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [Berlin 1933], S. 312.

Carbazol-Kalium $KC_{12}H_8N$. *B.* Aus Carbazol und Kaliumhydroxyd bei 220—240° Graebe, *A.* **202**, 22). Gelblich. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Pikrat $C_{12}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln oder Säulen. F: 182° (GRAEBE, GLASER, *B.* 5, 14; *A.* 163, 349), 186° (ZEIDLER, *A.* 191, 297), 186—187° (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* 40, 3230). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen teilweise sublimieren (GR., GL.). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und absol. Alkohol, ziemlich leicht in den heißen Lösungsmitteln (GR., GL.). Wird durch Wasser und Alkalien oder durch überschüssigen Alkohol in die Komponenten gespalten (GR., GL.).

Funktionelle Derivate des Carbazols.

N-Methyl-carbazol $C_{13}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Carbazolkalium mit Methyljodid (GRAEBE, *A.* 202, 23; vgl. EHRENREICH, *M.* 32 [1911], 1104). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 87° (GR.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther (GR.). — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr Phenanthridin (S. 466) (PICTET, *B.* 38, 1950). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 868, 871. — Löst sich in konz. Schwefelsäure, die etwas Salpetersäure enthält, mit grüner Farbe (GR.). — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 141° (GR.). Leicht löslich in Alkohol.

N-Äthyl-carbazol $C_{14}H_{13}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_2H_5$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (GRAEBE, *A.* 202, 24). — Blättchen (aus Äther). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellrote Nadeln. F: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Methylen-di-carbazol $C_{25}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CH_2 \cdot N \!\!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. Eine von PULVERMACHER, LÖB (*B.* 25, 2766) so formulierte Verbindung ist auf Grund der Arbeit von DUTT (*Soc.* 125 [1924], 802) als 3.3'-Methylen-di-carbazol (Syst. No. 3495) eingeordnet.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-carbazol $C_{26}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_6H_3 \!\!<\! \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!\!>\! C_6H_4$. *B.* Aus Carbazol und 1-Jod-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol (LAUBÉ, *B.* 40, 3566). — Rubinrote Krystalle (aus Benzol). F: 252—254°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Anilin mit roter Farbe, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Eisessig eine gelbrote, grün fluorescierende Lösung. Die smaragdgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren olivgrün, beim Erwärmen braun.

N-Acetyl-carbazol $C_{14}H_{11}ON = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol mit Acetanhydrid auf 220—240° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 351). — Nadeln (aus Wasser). F: 69° (GR., GL.), 69—70° (BIZZARI, *G.* 21 II, 162). Sehr schwer löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol (GR., GL.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 150—155° geringe Mengen ms-Methyl-carbazoacridin(?) (S. 481) (BI.). Liefert mit 1 Mol Brom in siedendem Schwefelkohlenstoff 9-Acetyl-3-brom-carbazol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 12, 276), mit 2 Mol Brom in Chloroform 9-Acetyl-3.6-dibrom-carbazol (MAZZARA, LEONARDI, *G.* 25 II, 397). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig bei 80° 9-Acetyl-3-nitro-carbazol (M., L., *G.* 22 II, 444). Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erhielten CIAMICIAN, SILBER (*G.* 12, 277) neben 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol noch 3 isomere Tetranitrocarbazole (S. 441). N-Acetyl-carbazol liefert mit Acetylbromid und Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff 2.9-Diacetyl-carbazol (BORSCHE, FEISE, *B.* 40, 380; vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 555312; *C.* 1932 II, 2532; *Frdl.* 19, 798).

N-[α-Brom-propionyl]-carbazol $C_{15}H_{12}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbazol und α-Brom-propionylbromid in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* 31, 2849). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125°; löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin (B., *B.* 31, 2849). — Wird durch Natriumphenolat in siedendem Xylol nicht verändert, in siedendem Nitrobenzol unter Bildung von Carbazol zersetzt (B., *B.* 34, 2142).

N-[α-Brom-butyryl]-carbazol $C_{16}H_{14}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (BISCHOFF, *B.* 31, 2850). — F: 110°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

N-[α-Brom-isovaleryl]-carbazol $C_{17}H_{16}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (BISCHOFF, *B.* **31**, 2850). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

N-Benzoyl-carbazol $C_{19}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol mit Benzoylchlorid auf 160—170° (MAZZARA, *B.* **24**, 278) oder mit Benzoesäureanhydrid auf 240° (BIZZARI, *G.* **20**, 413). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 98,5° (M.), 95,5° (B.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° ms-Phenyl-carbazoacridin(?) (S. 525) (B.). Liefert mit Brom je nach Mengenverhältnissen und Reaktionsbedingungen 9-Benzoyl-3-brom-carbazol, 9-Benzoyl-3.6-dibrom-carbazol, 9-Benzoyl-1.3.6-tribrom-carbazol oder 1.2.3.6.8 (oder 1.3.4.6.8)-Pentabrom-carbazol (M., LEONARDI, *G.* **22** II, 570, 572; **25** II, 395, 398, 399). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig N-Benzoyl-3-nitro-carbazol (M., *B.* **24**, 280; *G.* **21** I, 315).

N-[2-Carboxy-benzoyl]-carbazol, N.N-Diphenylen-phthalamidsäure $C_{20}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben geringeren Mengen 3.6(?)-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44** [1911], 1250; EHRENREICH, *M.* **32** [1911], 1103) durch Behandlung von Carbazol mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (STÜMMER, *M.* **28**, 411). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert von 150° an, ist bei 190° geschmolzen (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (ST.). — Wird beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Eisessig in Carbazol und Phthalsäureanhydrid gespalten (ST.). — $AgC_{20}H_{12}O_3N$. Amorph. Zersetzt sich bei 146° (ST.).

Methylester $C_{21}H_{15}O_3N = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (STÜMMER, *M.* **28**, 415). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 194—201°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Amid $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch Einw. von Thionylchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak (STÜMMER, *M.* **28**, 415). — Tafeln (aus Pyridin). Färbt sich von 200° an braun; F: 235—238° (Zers.).

N-Nitroso-carbazol $C_{12}H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! N \cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit und Essigsäure auf Carbazol in äther. Suspension (ZEIDLER, *A.* **191**, 305). Durch Einw. von nitrosen Gasen auf Carbazol in heißem Benzol (WIRTH, D. R. P. 122852; *Frdl.* **6**, 48; *C.* **1901** II, 517; vgl. RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1678). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (unkorr.) (Z.). Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und in heißem Eisessig, Benzol und Alkohol (Z.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol, namentlich in Gegenwart von Säuren sowie bei der Einw. von Reduktionsmitteln Carbazol (Z.). Geht beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von nitrosen Gasen in eine dunkelgrüne Substanz über (Z.). Gibt bei Einw. von konz. Salzsäure in Eisessig 3-Nitroso-carbazol (gelbgrünes bis blaugrünes Pulver) (SCHOTT, D. R. P. 134983; *Frdl.* **6**, 61; *C.* **1902** II, 1165). Liefert bei Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,36) in Benzol 3.6-Dinitro-carbazol (WIRTH, D. R. P. 128853; *Frdl.* **6**, 58; *C.* **1902** I, 608; vgl. VOTOČEK, *Ch. Z.* **20** Repert., 190). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine blutrote Färbung (Z.).

Substitutionsprodukte des Carbazols.

2-Chlor-carbazol $C_{12}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-6-chlor-benztriazol beim Erhitzen auf Siedetemperatur (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 97). — Blättchen (aus Eisessig). F: 244°. In der Wärme leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, auf Zusatz von Salpetersäure in Blaugrün übergehender Farbe.

3-Chlor-carbazol $C_{12}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Tl. Carbazol und 1 Tl. Sulfurylchlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 238). Aus 1-Phenyl-5-chlor-benztriazol beim Erhitzen auf Siedetemperatur (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 96). — Schuppen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201,5° (U., K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in siedendem Ligroin (U., K.).

9-Acetyl-3-chlor-carbazol $C_{14}H_{10}ONCl = C_{12}H_7ClN \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-carbazol und Acetanhydrid bei 180—200° (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 239). — Nadeln (aus Ligroin). F: 124—125°.

3.6-Dichlor-carbazol $C_{12}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbazol und 2 Mol Sulfurylchlorid in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 240). — Krystallaggregate (aus Chloroform). F: 202—203°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

9-Acetyl-3.6-dichlor-carbazol $C_{14}H_9ONCl_2 = C_{12}H_6Cl_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-carbazol und Acetanhydrid bei 160—180° (MAZZARA, LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **26** II, 241). — Nadeln (aus Chloroform). F: 185—186°.

1.3.6-Trichlor-carbazol $C_{12}H_6NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Chlor in eine Suspension von Carbazol in Eisessig, bis das Reaktionsgemisch hellgrün erscheint (GRAEBE, *A.* **202**, 27). — Nadeln (aus Benzol). F: 180°. Sublimierbar. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert bei weiterer Chlorierung 1.3.6.8.x.x-Hexachlorcarbazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner, auf Zusatz von Salpetersäure in Smaragdgrün übergehender Farbe. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 100°. Sehr unbeständig.

1.3.6.8.x.x-Hexachlor-carbazol $C_{12}H_3Cl_6N$. *B.* Bei 12-stündigem Einleiten von Chlor in eine Suspension von 1.3.6-Trichlor-carbazol in Eisessig (GRAEBE, *A.* **202**, 28). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit Antimonpentachlorid auf dem Wasserbad 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktachlor-carbazol; bei langem Erhitzen mit überschüssigem Antimonpentachlorid bis auf 250° erhält man Hexachlorbenzol. — Schwer löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner, auf Zusatz von Salpetersäure über Blau, Violett und Rot in Gelb übergehender Farbe.

1.2.3.4.5.6.7.8-Oktachlor-carbazol $C_{12}HNCl_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1.3.6.8.x.x-Hexachlor-carbazol mit Antimonpentachlorid erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (GRAEBE, *A.* **202**, 29). — Nadeln (aus Benzol). F: 275°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig. — Gibt mit überschüssigem Antimonpentachlorid bei hoher Temperatur Hexachlorbenzol. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure mit blauer, nach einiger Zeit in Goldgelb übergehender Farbe.

3-Brom-carbazol $C_{12}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TUCKER, *Soc.* **127** [1925], 1144. — *B.* Bei Behandlung von Carbazol in Eisessig mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und Salzsäure (VAUBEL, *Z. Ang.* **14**, 784). Durch Kochen von 9-Acetyl-3-brom-carbazol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **12**, 276) oder 9-Benzoyl-3-brom-carbazol (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **22** II, 571) mit alkoh. Kalilauge. — Tafeln (aus Alkohol). F: 199° (C., S.; M., L.), 197,5° (V.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (C., S.).

9-Acetyl-3-brom-carbazol $C_{14}H_{10}ONBr = C_{12}H_7BrN\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetylcarbazol und 1 Mol Brom in siedendem Schwefelkohlenstoff (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **12**, 276). Aus 3-Brom-carbazol und überschüssigem Acetanhydrid bei 220—240° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **22** II, 571). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128° (C., S.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Toluol, schwer in Äther (C., S.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 80° bis 90° 9-Acetyl-6-brom-3-nitro-carbazol (M., L., *G.* **22** II, 575 Anm.).

9-Benzoyl-3-brom-carbazol $C_{19}H_{12}ONBr = C_{12}H_7BrN\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoylcarbazol und 1 Mol Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **22** II, 570). — Schwach gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 124—125° (korr.) (M., LE.). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol (M., LE.). — Liefert bei der Chlorierung in Eisessig 9-Benzoyl-6-chlor-3-brom-carbazol (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 360).

6-Chlor-3-brom-carbazol $C_{12}H_7NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 9-Benzoyl-6-chlor-3-brom-carbazol mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 361). — Blättchen (aus Eisessig). F: 197—198°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Petroläther und siedendem Eisessig.

9-Acetyl-6-chlor-3-brom-carbazol $C_{14}H_9ONClBr = C_{12}H_6ClBrN\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-brom-carbazol und Acetanhydrid bei 240° (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 361). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

9-Benzoyl-6-chlor-3-brom-carbazol $C_{19}H_{11}ONClBr = C_{12}H_6ClBrN\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Chlorieren von 9-Benzoyl-3-brom-carbazol in Eisessig (LAMBERTI, ZANARDI, *G.* **25** II, 360). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202° (unkorr.).

3.6-Dibrom-carbazol $C_{12}H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 9-Benzoyl-3.6-dibrom-carbazol mit alkoh. Kalilauge (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **22** II, 573). — Prismen (aus Alkohol). F: 212—213° (korr.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° 1.2.3.4.5.6.8(oder 1.2.3.4.6.7.8)-Heptabrom-carbazol (s. u.) (M., L., *G.* **25** II, 400).

9-Acetyl-3.6-dibrom-carbazol $C_{14}H_9ONBr_2 = C_{12}H_6Br_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-carbazol und Brom in Chloroform (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **25** II, 397). Aus 3.6-Dibrom-carbazol und Acetanhydrid bei 240° (M., L.). — Nadeln (aus Benzol). F: 189—190° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig 6-Brom-3.x-dinitro-carbazol (S. 441).

9-Benzoyl-3.6-dibrom-carbazol $C_{19}H_{11}ONBr_2 = C_{12}H_6Br_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-carbazol und 2 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **22** II, 572; **25** II, 395). — Prismen (aus Benzol). F: 215—216° (korr.) (M., LE., *G.* **22** II, 572). Löslich in Chloroform und Toluol, schwer löslich in Alkohol und Petroläther (M., LE., *G.* **22** II, 572). — Liefert beim Chlorieren in Chloroform 2 isomere 9-Benzoyl-x.x-dichlor-3.6-dibrom-carbazole (s. u.) (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 362). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig 6-Brom-3.x-dinitro-carbazol (S. 441) (M., LE., *G.* **25** II, 396).

9-Benzoyl-x.x-dichlor-3.6-dibrom-carbazol vom Schmelzpunkt 267—268° $C_{19}H_9ONCl_2Br_2 = C_{12}H_4Cl_2Br_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung beim Chlorieren von 9-Benzoyl-3.6-dibrom-carbazol in Chloroform-Lösung (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 362). — Nadeln (aus Ligroin). F: 267—268°. Löslich in Benzol und Toluol.

9-Benzoyl-x.x-dichlor-3.6-dibrom-carbazol vom Schmelzpunkt 238—240° $C_{19}H_9ONCl_2Br_2 = C_{12}H_4Cl_2Br_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 238—240° (LAMBERTI-ZANARDI, *G.* **25** II, 363).

9-Benzoyl-1.3.6-tribrom-carbazol $C_{19}H_{10}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei raschem Zufügen von 2 Mol Brom zu einer Lösung von N-Benzoyl-carbazol in Schwefelkohlenstoff und eintägigem Aufbewahren (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **25** II, 398). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 228—230° (korr.). Leicht löslich in Benzol.

1.3.6.8-Tetrabrom-carbazol $C_{12}H_5NBr_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LINDEMANN, MÜHLHAUS, *B.* **58** [1925], 2375. — *B.* Aus Carbazol und überschüssigem Brom (VOTOČEK, *Ch. Z.* **20**, Repert. 190). — Nadeln. F: 220° (V.). Leicht löslich in heißem Benzol und in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther (V.). — Nitrierung: V.

1.2.3.6.8(oder 1.3.4.6.8)-Pentabrom-carbazol $C_{12}H_4NBr_5$, Formel I oder II. *B.* Aus N-Benzoyl-carbazol und überschüssigem Brom in Gegenwart von etwas Jod in siedendem Chloroform (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **25** II, 399). — Krystalle (aus Benzol). F: 273—274° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol.

1.2.3.4.5.6.8(oder 1.2.3.4.6.7.8)-Heptabrom-carbazol $C_{12}H_2NBr_7$, Formel III oder IV. *B.* Aus 3.6-Dibrom-carbazol und überschüssigem Brom im Rohr bei 100° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **25** II, 400). — Krystalle (aus Anilin). Schmilzt nicht bis 330°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3.6-Dijod-carbazol $C_{12}H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Carbazol in siedendem Alkohol (CLASSEN, D.R.P. 81929; *Frdl.* **4**, 1096). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 202—204° (TUCKER, *Soc.* **1926**, 549).

1-Nitro-carbazol $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 3-Nitro-carbazol. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (LINDEMANN, *B.* **57** [1924], 557; L., WERTHER, *B.* **57** [1924], 1316), 184° (VOTOČEK,

Ch. Z. **20**, Repert. 190). — Sehr schwer löslich in Benzin; in Schwefelkohlenstoff leichter löslich als 3-Nitro-carbazol (L., W.). — Löslich in alkoh. Alkalilaugen mit blauroter Farbe (L.).

3-Nitro-carbazol $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von Carbazol mit Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80° (Votoček, *Ch. Z.* **20**, Repert. 190; Ruff, Stein, *B.* **34**, 1672; Ziersch, *B.* **42**, 3797), neben 1-Nitro-carbazol (Z.; vgl. Morgan, Mitchell, *Soc.* **1931**, 3283). Neben geringeren Mengen 1-Nitro-carbazol beim Behandeln von Carbazol mit Natriumnitrit in Eisessig, Zufügen eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Lindemann, *B.* **57** [1924], 557; vgl. V.). Durch Kochen von 9-Benzoyl-3-nitro-carbazol mit alkoh. Kalilauge (Mazzara, *B.* **24**, 281; *G.* **21** I, 317). Durch Kochen von 9-Nitroso-3-nitro-carbazol mit Amylalkohol (R., St., *B.* **34**, 1679). — F: 210° (M.; V.), 208,5° (korr.) (R., St.), 205° (Z.). Schwer löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (Mazzara, Leonardi, *G.* **21** II, 380; R., St.) oder mit $Na_2S_2O_4$ und alkoh. Kalilauge (Z.) 3-Amino-carbazol.

[Formel: Carbazol-Gerüst mit ·NO₂ und NH]

9-Äthyl-3-nitro-carbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot C_2H_5$. Die von Delétra, Ullmann (*C.* **1904** II, 1570) so formulierte Verbindung (vgl. Bd. XIII, S. 30, Z. 26 v. u.) hat nicht diese Konstitution (Stevens, Tucker, *Soc.* **123** [1923], 2142; Lindemann, *B.* **57** [1924], 556; Storrie, Tucker, *Soc.* **1931**, 2255) [1]).

9-Acetyl-3-nitro-carbazol $C_{14}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von N-Acetyl-carbazol mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig bei 80° (Mazzara, Leonardi, *G.* **22** II, 444). Aus 3-Nitro-carbazol und Acetanhydrid bei 200—220° (M., L., *G.* **22** II, 443). — Nadeln (aus Benzol). F: 237—238° (korr.). Löslich in Chloroform und Toluol, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

9-Benzoyl-3-nitro-carbazol $C_{19}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von N-Benzoyl-carbazol mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig auf dem Wasserbad (Mazzara, *B.* **24**, 280; *G.* **21** I, 315). — Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 181°. Löslich in Äther und warmem Benzol, sehr schwer in Alkohol und Ligroin.

9-Nitroso-3-nitro-carbazol $C_{12}H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_{12}H_7N\cdot NO$. *B.* Durch Einleiten von Salpetersäure enthaltenden nitrosen Gasen in eine auf 55—60° erwärmte Suspension von Carbazol in Eisessig (Ruff, Stein, *B.* **34**, 1677). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin. — Gibt beim Nitrieren 3.6-Dinitro-carbazol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, bald in Grün übergehender Farbe.

6-Chlor-3-nitro-carbazol $C_{12}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Benzoyl-6-chlor-3-nitro-carbazol beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (Lamberti-Zanardi, *G.* **26** I, 290). — Nadeln (aus Benzol). F: 285—286°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Toluol, Alkohol und Petroläther.

[Formel: Cl· Carbazol-Gerüst ·NO₂, NH]

9-Acetyl-6-chlor-3-nitro-carbazol $C_{14}H_9O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_{12}H_6ClN\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-carbazol und Acetanhydrid bei 170—180° (Lamberti-Zanardi, *G.* **26** I, 291). — Nadeln (aus Benzol). F: 205—206°.

9-Benzoyl-6-chlor-3-nitro-carbazol $C_{19}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_{12}H_6ClN\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 9-Benzoyl-3-nitro-carbazol in siedendem Chloroform (Lamberti-Zanardi, *G.* **26** I, 289). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 257—258°. Löslich in siedendem Benzol und Toluol, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

6-Brom-3-nitro-carbazol $C_{12}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Benzoyl-6-brom-3-nitro-carbazol beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (Mazzara, Leonardi, *G.* **22** II, 574). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 288—289° (korr.). Sublimiert von 225° an. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

[Formel: Br· Carbazol-Gerüst ·NO₂, NH]

9-Acetyl-6-brom-3-nitro-carbazol $C_{14}H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_{12}H_6BrN\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-carbazol und überschüssigem Acetanhydrid bei 200—220° (Mazzara, Leonardi, *G.* **22** II, 575). Aus 9-Acetyl-3-brom-carbazol und rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 80—90° (M., L., *G.* **22** II, 575 Anm.). — Hellrötlichgelbe Krystallaggregate (aus Benzol). F: 236—237° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol.

9-Benzoyl-6-brom-3-nitro-carbazol $C_{19}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_{12}H_6BrN\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Benzoyl-3-brom-carbazol und Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig auf dem Wasserbad

[1]) Das wahre 9-Äthyl-3-nitro-carbazol ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von den Höchster Farbwerken (D.R.P. 259504; *Frdl.* **11**, 172; *C.* **1913** I, 1742) beschrieben worden.

(MAZZARA, LEONARDI, G. 22 II, 573). Aus 9-Benzoyl-3-nitro-carbazol und Brom in siedendem Chloroform (M., L., G. 22 II, 576). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 267—268° (korr.). Schwer löslich in Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol und Ligroin.

3.6-Dinitro-carbazol $C_{12}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Carbazol und überschüssiger Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80—100° (BASF, D.R.P. 46438; *Frdl.* 2, 447; vgl. TÄUBER, B. 25, 132). Aus N-Nitroso-carbazol durch Behandlung mit Salpetersäure (VOTOČEK, Ch. Z. 20 Repert., 190; WIRTH, D.R.P. 128853; C. 1902 I, 608; *Frdl.* 6, 58). Durch Nitrieren von 9-Nitroso-3-nitro-carbazol (RUFF, STEIN, B. 34, 1673). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 320° (ZIERSCH, B. 42, 3799). — Gibt bei der Einw. von Reduktionsmitteln 3.6-Diamino-carbazol (BASF; T.; Z.). Liefert beim Chlorieren in Eisessig 1.8-Dichlor-3.6-dinitro-carbazol (Z.).

1.8-Dichlor-3.6-dinitro-carbazol $C_{12}H_5O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von 3.6-Dinitro-carbazol in Eisessig (ZIERSCH, B. 42, 3799). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 285°.

6-Brom-3.x-dinitro-carbazol $C_{12}H_6O_4N_3Br = (O_2N)_2C_{12}H_6BrN$. B. Beim Erwärmen von 9-Benzoyl-3.6-dibrom-carbazol und von 9-Acetyl-3.6-dibrom-carbazol mit Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig (MAZZARA, LEONARDI, G. 25 II, 396, 397). — Gelbe Nädelchen. F: 255°.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol (γ-Tetranitro-carbazol) $C_{12}H_5O_8N_5$, s. nebenstehende, Formel. Zur Konstitution vgl. BORSCHE, SCHOLTEN, B. 50 [1917], 608. — B. Durch langsames Eintragen von 10 g Carbazol in 120 g rauchende Salpetersäure und Eindampfen der Lösung (ZIERSCH, B. 42, 3800; vgl. GRAEBE, A. 202, 26; ESCALES, B. 37, 3596). Aus N-Acetyl-carbazol beim Eintragen in rauchende Salpetersäure, neben 3 isomeren Tetranitrocarbazolen unbekannter Konstitution (CIAMICIAN, SILBER, G. 12, 277). — Hellgelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 285° (Z.). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und alkoh. Kalilauge ein sehr unbeständiges Tetraaminocarbazol (Z.).

Tetranitrocarbazole $C_{12}H_5O_8N_5 = (O_2N)_4C_{12}H_5N$ **mit unbekannter Stellung der Nitrogruppen.** B. Neben 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol (γ-Tetranitrocarbazol) durch Behandlung von N-Acetyl-carbazol mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, G. 12, 277).

a) α-Tetranitrocarbazol. Blaßgelbe Nadeln. F: ca. 308° (Zers.). Fast unlöslich in Eisessig. — Gibt mit Kalilauge eine gelbe, nach einiger Zeit in Rot übergehende Färbung.

b) β-Tetranitrocarbazol. Blaßgelbe Tafeln (aus Eisessig). Enthält anscheinend Krystall-Eisessig. Schmilzt nicht bis 320°. — Gibt mit Kalilauge sofort eine rote Färbung.

c) δ-Tetranitrocarbazol. Gelbe Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Eisessig. — Gibt mit Kalilauge beim Erwärmen eine rötliche Färbung.

4. ***1.2-Imino-acenaphthen*** („Acenaphthenimin") $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen einer Lösung von Acenaphthenchinon-dioxim in Eisessig mit Zinkpulver und einigen Tropfen Kupferchlorür-Lösung (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, G. 33 I, 49). — Tafeln. F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Zeigt in konz. Schwefelsäure blaue Fluorescenz. — $C_{12}H_9N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 280°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{12}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 230—232°. — Acetat. Krystalle (aus Alkohol). F: 104°.

2. Stammkerne $C_{13}H_{11}N$.

1. ***2-Styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[α-pyridyl]-äthylen, α-Stilbazol*** $C_{13}H_{11}N$. Die vom Namen „α-Stilbazol" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — B. Aus α-Picolin und Benzaldehyd beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220—225° (BAURATH, B. 20, 2719; 21, 818; LADENBURG, B. 36, 118; LAD., KROENER, B. 36, 119), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° (LÖFFLER, GRUNERT, B. 40, 1342) oder beim Erhitzen mit Amylacetat und Zinkchlorid auf 200° (FEIST, Ar. 240, 245). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90,5—91° (BAU., B. 20, 2719). Kp_{750}: 324—325° (korr.)

(BAU., *B.* **21**, 818). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser (BAU., *B.* **20**, 2719). Mit Wasserdampf flüchtig (BAU., *B.* **20**, 2719). — Liefert bei der Oxydation mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung Benzoesäure und Picolinsäure (BAU., *B.* **21**, 825). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure Dihydro-α-stilbazol (S. 427) (BAU., *B.* **21**, 821). Wird in heißer absolut alkoholischer Lösung durch Natrium zu α-Stilbazolin (S. 299) reduziert (BAU., *B.* **21**, 822). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff α-Stilbazol-dibromid (S. 427) (BAU., *B.* **20**, 2719; *B.* **21**, 820). — $C_{13}H_{11}N + HCl + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 177° (BAU., *B.* **21**, 819), 175° (FEIST). — $C_{13}H_{11}N + HI + 2I$. Bläulich schimmernde Säulen (aus verd. Alkohol). F: 159°; schwer löslich in Wasser (BAU., *B.* **21**, 820). — $C_{13}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 183° (FEIST), 185° (BAU., *B.* **21**, 819). Löslich in verd. Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (FEIST). — $C_{13}H_{11}N + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 181—183°; verliert das Krystallwasser beim Liegen an der Luft (BAU., *B.* **21**, 819). — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 201° (FEIST), 188° (BAU., *B.* **21**, 819). Löslich in verd. Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (FEIST).

2'-Nitro-α-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin und 2-Nitro-benzaldehyd mit oder ohne Zinkchlorid im Rohr auf 220—225° (FEIST, *B.* **34**, 465; *Ar.* **240**, 255). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 2'-Amino-α-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 206—212° (Zers.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Graugelbes, krystallinisches Pulver. Schwer löslich. — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. F: [illegible]—224° (Zers.).

3'-Nitro-α-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung aus α-Picolin und 3-Nitro-benzaldehyd (F., *B.* **34**, 465; *Ar.* **240**, 252; vgl. SCHUFTAN, *B.* **23**, 2716). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (F.), 120° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in heißem Wasser (SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen oder Zink und Salzsäure 3'-Amino-α-stilbazol (F.; SCH.), mit Natrium und Alkohol 3'-Amino-α-stilbazolin (SCH.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (F.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 187° (F.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$ (bei 110°). Gelbliche Nädelchen. F: 211° (Zers.) (SCH.). — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe Nädelchen. F: 240° (Zers.) (F.; SCH.). Schwer löslich (F.). — Pikrat $C_{13}H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser (SCH.).

4'-Nitro-α-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Picolin und 4-Nitro-benzaldehyd mit oder ohne Zinkchlorid im Rohr auf 220—225° (FEIST, *B.* **34**, 466; *Ar.* **240**, 249). — Drusen (aus verd. Alkohol). F: 125—126° (F.). Färbt sich an der Luft dunkel (F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (F.) oder Zinn und Salzsäure (BAUMERT, *B.* **39**, 2972) 4'-Amino-α-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (F.). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Graugelbes Pulver. F: 205° (Zers.) (F.). — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 195° (F.). — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Graues Pulver. F: 206—207° (Zers.) (F.).

2. ***4-Styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[γ-pyridyl]-äthylen, γ-Stilbazol*** $C_{13}H_{11}N$. Die vom Namen „γ-Stilbazol" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 220—230° (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 159). — Blättchen (aus Alkohol). F: 127°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (FR., *B.* **38**, 160). Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf (FR., *B.* **38**, 160). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° Dihydro-γ-stilbazol (FR., *B.* **38**, 2837). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man γ-Stilbazolin (S. 300) (FR., *B.* **38**, 2837). Liefert mit Brom in Chloroform γ-Stilbazol-dibromid, mit Jod in Alkohol in Gegenwart von Quecksilberchlorid γ-Stilbazol-dijodid (S. 428) (FR., *B.* **38**, 160). — Salze: FR., *B.* **38**, 160. — Hydrochlorid. Gelbgrüne Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt, bei 110° getrocknet, bei 204°. — Hydrobromid. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 221°. — Hydrojodid. Braunrote Nadeln (aus Wasser). F: 174°. — $C_{13}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 205°. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nädelchen (aus salzsaurer Lösung). F: 250°. — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 310°. — Ditartrat. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, bei 110° getrocknet, bei 164—165°. — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 213°.

2'-Nitro-γ-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin und 2-Nitro-benzaldehyd mit Zinkchlorid im Rohr auf 170—180° (LÖWENSOHN,

B. **40**, 4860). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98—100°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° 2'-Amino-dihydro-γ-stilbazol (Syst. No. 3397), beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 2'-Amino-γ-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. F: 191—192°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HNO_3$. F: 95°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. F: 110°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. F: 215°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. F: 175—176°. — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 206°. — Pikrat $C_{13}H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 198°.

3'-Nitro-γ-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin und 3-Nitro-benzaldehyd im Rohr auf 180—200° (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2838). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr bei 135—150° 3'-Amino-dihydro-γ-stilbazol (Syst. No. 3397). Gibt bei elektrolytischer Reduktion in konz. Schwefelsäure 5'-Amino-2'-oxy-γ-stilbazol (Syst. No. 3425). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in stark alkalischer Lösung auf dem Wasserbad erhält man γ-Stilbazol-⟨3'azo 3'⟩-γ-stilbazol (Syst. No. 3448). Liefert mit Brom in Chloroform 3'-Nitro-γ-stilbazol-dibromid (S. 428). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 221—222°. — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Pikrat. Gelbgrüne Krystalle. Explosiv.

4'-Nitro-γ-stilbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin und 4-Nitro-benzaldehyd mit Zinkchlorid im Rohr auf 150—160° (BAUMERT, *B.* **39**, 2971). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure 4'-Amino-γ-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 257—258°. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. — $2C_{13}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

3. ***α-Phenyl-α-[α-pyridyl]-äthylen*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Phenyl-β-[α-pyridyl]-trimethylenglykol beim Erhitzen von α-Benzyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, *J. pr.* [2] **69**, 311, 313). — Schwach nach Pfeffer riechende Flüssigkeit. Kp: 292—295° (geringe Zers.). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung und Brom in Chloroform-Lösung. — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 155°. Leicht löslich in heißem Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

[Formel: Pyridinring (N) mit $\cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_5$]

4. ***α-Phenyl-α-[γ-pyridyl]-äthylen*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Phenyl-β-[γ-pyridyl]-trimethylenglykol und 4-[β-Oxy-α-phenyl-äthyl]-pyridin beim Erhitzen von γ-Benzyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 100° (TSCHITSCHIBABIN, *J. pr.* [2] **69**, 315, 318). — Flüssigkeit. Kp: 300—305° (Zers.). — Addiert Brom in Chloroform-Lösung. — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 182—185°. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: $C(:CH_2) \cdot C_6H_5$ an Pyridinring (N)]

5. ***Acridin-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-acridin***, Acridan $C_{13}H_{11}N = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C_6H_4$. *V.* Im Steinkohlenteer (WEGER, *Z. Ang.* **22**, 395; KRAEMER, SPILKER, *B.* **29**, 561; DECKER, DUNANT, *B.* **42**, 1178). — *B.* Aus Acridin beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 278) oder mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1818, 1972). Neben 2-Amino-ditan und Acridin beim Kochen von 2-Nitro-ditan mit Zinn und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (O. FISCHER, *B.* **28**, 1335). Entsteht in geringer Menge neben Acridin bei der Destillation von 4-o-Toluidino-phenol mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (PHILIP, *J. pr.* [2] **34**, 63). Bei der Reduktion von Acridon mit Natrium in siedendem Äthyl- oder Amylalkohol (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2521). — Säulen (aus Alkohol). F: 169° (GR., C.), 168° (BER., BEN., *B.* **16**, 1972). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser (GR., C.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure (GR., C.). Brechungsvermögen in Benzol: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 203. — Beim Leiten durch ein rotglühendes Rohr, z. T. auch beim Erhitzen im Rohr auf 300° entsteht Acridin (GR., C.). Liefert mit Chromschwefelsäure (GR., C.) oder mit Silbernitrat in alkoholisch-wäßriger Lösung (BER., BEN., *B.* **16**, 1973) sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Acridin (GR., C.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol eine in Alkohol unlösliche Verbindung $C_{26}H_{20}N_2$(?) (S. 460, Anm. 1) (GR., C.; vgl. BER., BEN., *B.* **16**, 1973 Anm. 1; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463** [1928], 301; LEHMSTEDT, WIRTH, *B.* **61** [1928], 2046). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor auf 220° bis 230° erhält man 1.2.3.4.9.10.11.12-Oktahydro-acridin (GR., C.; GR., *B.* **16**, 2831).

10-Methyl-9.10-dihydro-acridin $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Bei der Destillation von Acridin-jodmethylat mit überschüssiger Natronlauge im Wasserdampfstrom (PICTET, PATRY, *B.* **35**, 2536). Neben anderen Produkten beim Kochen von N-Methyl-acridon mit Zink in Eisessig (DECKER, DUNANT, *B.* **39**, 2721). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 96° (PI., PA.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löst sich nicht in Säuren und Alkalien (PI., PA.). — Oxydiert sich an der Luft langsam zu N-Methyl-acridon (PI., PA.). Liefert beim Kochen mit 2%iger Salpetersäure N-Methyl-acridiniumnitrat (DE., DU.).

10-Phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-acridon mit Natrium in Amylalkohol (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2518). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 119°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zeigt in alkoh. Lösung blaue Fluorescenz. Die farblose Lösung in siedendem Eisessig färbt sich allmählich gelb und fluoresciert grün.

9.10-Dihalogen-9.10-dihydro-acridin $C_{13}H_9NHlg_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHHlg}{NHlg}>C_6H_4$. Vgl. Acridindihalogenide, S. 461.

6. ***Phenanthridin-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-phenanthridin*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phenanthridin mit Zinn und Salzsäure (PICTET, ANKERSMIT, *A.* **266**, 151). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit blauer Fluorescenz, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Säuren. Wird beim Liegen an der Luft sowie beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Phenanthridin oxydiert. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 204°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 220°.

[Formel: H_2C, NH]

10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{14}H_{13}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot CH_2}{C_6H_4\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Neben N-Methyl-phenanthridon bei der Destillation von Phenanthridinjodmethylat mit überschüssiger Natronlauge im Wasserdampfstrom (PICTET, PATRY, *B.* **35**, 2535). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löst sich in Alkohol und Äther mit blauvioletter Fluorescenz. Löslich in verd. Mineralsäuren und daraus durch Alkalien wieder fällbar. Oxydiert sich an der Luft zu N-Methyl-phenanthridon (Syst. No. 3187).

10-Acetyl-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{15}H_{13}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4\cdot CH_2}{C_6H_4\cdot N\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von 9.10-Dihydro-phenanthridin mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200° (PICTET, ANKERSMIT, *A.* **266**, 153). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108°.

7. ***6-Methyl-[indeno-1'.2':2.3-pyridin]***[1]***, 6-Methyl-2.3(CH₂)-benzylen-pyridin*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin (Syst. No. 3187) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) und Phosphor im Rohr auf 180° (ERRERA, CASARDI, *G.* **35** I, 9). — Nadeln mit $2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 45—48°; verliert das Krystallwasser im Vakuum über Ätzkali und schmilzt wasserfrei bei 31—32°. Siedet bei 325° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{13}H_{11}N + HCl$. Nadeln. F: 282°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Schwer löslich in Alkohol.

[Formel: CH_2, N, CH_3]

8. ***2-Methyl-6.7-benzo-indol*** („Pr-2-Methyl-α-naphthindol") $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Aceton-α-naphthylhydrazon mit der doppelten Menge Zinkchlorid auf 175—180° (SCHLIEPER, *A.* **239**, 237). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan stark blauviolett. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Eisenchlorid kirschrot. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 167—168°.

[Formel: CH, NH, $C\cdot CH_3$]

9. ***3-Methyl-6.7-benzo-indol*** („Pr-3-Methyl-α-naphthindol") $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt α-Naphthylamin mit Chloraceton 4 Stunden auf dem Wasserbad, kocht die Reaktionsmasse mit Wasser aus und destilliert den scharf getrockneten Rückstand (REISSERT, JUNGHAHN, *B.* **25**, 2699). — Blättchen (aus verd.

[Formel: $C\cdot CH_3$, NH, CH]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Essigsäure). F: 198°. Leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkoholische oder essigsaure Lösung färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan indigoblau.

1-Acetyl-3-methyl-6.7-benzo-indol $C_{15}H_{13}ON = C_{10}H_6 < \genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{N(CO \cdot CH_3)} > CH$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-6.7-benzo-indol mit Essigsäureanhydrid (REISSERT, JUNGHAHN, *B.* **25**, 2700). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Ziemlich schwer löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

10. ***2-Methyl-4.5-benzo-indol*** („Pr-2-Methyl-β-naphthindol") $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Aceton-β-naphthylhydrazon mit der doppelten Menge Zinkchlorid auf 175° (SCHLIEPER, *A.* **236**, 181; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 153). — Kp_{233}: 314—320°; sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Ligroin, sehr schwer in Wasser (SCH.). — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 100° 2-Methyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol (S. 429) (SCH.). Die alkoh. Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blauviolett. — Pikrat. Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 176°.

11. ***1-Methyl-carbazol*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig Acridin bei der Destillation von 1-o-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) mit gebranntem Kalk (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1569; *A.* **332**, 86). — Blättchen (aus Ligroin). F: 120,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 143,5°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe.

12. ***2-Methyl-carbazol*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 75). Bei der trocknen Destillation von 1-Phenyl-6-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804) (B., *A.* **359**, 76). — Blättchen (aus Alkohol). F: 259°. — Pikrat. Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 167°.

13. ***3-Methyl-carbazol*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 3-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 77) oder von 1-p-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) mit Calciumoxyd (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1569; *A.* **332**, 89; ULLMANN, *B.* **31**, 1697). Bei der trocknen Destillation von 1-p-Tolyl-benztriazol (Syst. No. 3803) oder 1-Phenyl-5-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804) mit Sand (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 384). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 203° (D., U.; B.; B., F.). Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol (D., U.). Die Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol fluorescieren blau bis violett (D., U.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die nach Zusatz von Salpetersäure verstärkt wird (D., U.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220—240° und Behandeln des Reaktionsprodukts in Schwefelkohlenstoff mit Acetylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Methyl-2.9 (oder 7.9)-diacetyl-carbazol (Syst. No. 3187) (B., F.; vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 555312; *C.* **1932** II, 2532; *Frdl.* **19**, 798). — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 180°; schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol (D., U.).

3. Stammkerne $C_{14}H_{13}N$.

1. ***2-[3-Methyl-styryl]-pyridin, α-m-Tolyl-β-[α-pyridyl]-äthylen, 3'-Methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit m-Toluylaldehyd und wenig Zinkchlorid auf 240—260° (FREUND, *B.* **39**, 2836). — Öl. Kp_{45}: 220°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3'-Methyl-dihydro-α-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 3'-Methyl-α-stilbazolin (S. 302). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 3'-Methyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 135—136°. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 186—187°. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 214—215°.

2. ***2-[4-Methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[α-pyridyl]-äthylen, 4'-Methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 180° (DIERIG, *B.* **35**, 2774). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Schwefel-

kohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 160° 4'-Methyl-dihydro-α-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4'-Methyl-α-stilbazolin (S. 302). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung 4'-Methyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{14}H_{13}N + HCl + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Rötliche Nadeln. F: 180—181° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Gelbliche Nadeln. F: 225° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. F: 194—195° (Zers.). — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 193—194°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. ***4-[3-Methyl-styryl]-pyridin, α-m-Tolyl-β-[γ-pyridyl]-äthylen, 3'-Methyl-γ-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin mit m-Toluylaldehyd und wenig Zinkchlorid auf 240—260° (FREUND, *B.* 39, 2834). — Öl. $Kp_{ca.\,25}$: 220—225°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140—150° 3'-Methyl-dihydro-γ-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 3'-Methyl-γ-stilbazolin (S. 302). Gibt mit Brom in Chloroform-Lösung 3'-Methyl-γ-stilbazol-dibromid. — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 166—168°. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 194—195°. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 194—196°.

[Formel: Pyridinring mit $CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ in 4-Stellung]

4. ***4-[4-Methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[γ-pyridyl]-äthylen, 4'-Methyl-γ-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von γ-Picolin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 200° (DÜRING, *B.* 38, 164). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Amylalkohol. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 160° 4'-Methyl-dihydro-γ-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4'-Methyl-γ-stilbazolin (S. 302). — $C_{14}H_{13}N + HCl$. Hellgelbe Krystalle. F: 120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}N + HBr$. Gelbe Nadeln. F: 176—177°. — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln. F: 191° (Zers.). — $C_{14}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 208°. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 105°). Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 193°.

[Formel: Pyridinring mit $CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ in 4-Stellung]

5. ***4-Methyl-2-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4-Methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyridin mit 1 Mol Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 215° (BACHÉR, *B.* 21, 3072). — Gelbes, dickflüssiges, schwach riechendes Öl. Kp: 321—326° (Zers.). D_4^0: 1,0717. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° 4-Methyl-dihydro-α-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4-Methyl-α-stilbazolin (S. 302). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung 4-Methyl-α-stilbazol-dibromid. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 141—142°. — $C_{14}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 183°. Sehr schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 192—193°.

[Formel: Pyridinring mit CH_3 in 4-Stellung und $CH:CH\cdot C_6H_5$ in 2-Stellung]

4'-Nitro-4-methyl-α-stilbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_5H_3(CH_3)N$. *B.* Neben α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyridin mit 4-Nitro-benzaldehyd und Wasser im Rohr auf 130—135° (KNICK, *B.* 35, 2790). — Hellgelbe Blättchen. F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure 4'-Amino-4-methyl-α-stilbazol (Syst. No. 3398). Addiert 2 Atome Brom unter Bildung von 4'-Nitro-4-methyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 234—235°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 187°. — $2C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 237° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Salzsäure.

6. ***2-Methyl-6-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 6-Methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.6-Distyryl-pyridin beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 225° (SCHUSTER, *B.* 25, 2398). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 123°. Sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — $C_{14}H_{13}N + HCl + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 221° (Zers.). — $C_{14}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Ziegelrote Nadeln. F: 211°. Schwer löslich in Alkohol und in siedendem Wasser. — $C_{14}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nädelchen. F: 185°. Leicht löslich in Alkohol

[Formel: $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot$ Pyridinring $\cdot CH_3$]

und siedendem Wasser. — $2C_{14}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Krystallflitter. F: 217—219° (Zers.). Löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

2'-Nitro-6-methyl-α-stilbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit 2-Nitro-benzaldehyd und wenig Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3400). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55—57°. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2'-Amino-6-methyl-α-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HBr$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240—241° (Zers.). — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HI$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 198—199°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 148—149°. Leicht löslich in warmem Wasser. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. F: 191—192°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + BaCl_2$. Gelbe Nadeln. Verkohlt bei 238°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + ZnCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 195—196°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 147—148°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + SnCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 225—226°. — $2C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). — Pikrat $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. F: 227—228° (Zers.).

4'-Nitro-6-methyl-α-stilbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(CH_3)N$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3402). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4'-Amino-6-methyl-α-stilbazol (Syst. No. 3398). — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 221—222°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Blättchen. F: 162—163°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelber, flockiger Niederschlag. F: 225—226°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $2C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 255°, ohne zu schmelzen.

7. ***2-Phenyl-indol-dihydrid-(2.3), 2-Phenyl-2.3-dihydro-indol, 2-Phenyl-indolin, α-Phenyl-indolin*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-indol mit Zinkstaub und Salzsäure (PICTET, *B.* **19**, 1065; E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1075) oder Zinn und Salzsäure (STOERMER, *B.* **31**, 2540). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46° (F., SCH.; ST.). Im Vakuum destillierbar (F., SCH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (F., SCH.; P.). Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan orange (F., SCH.). — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln. F: 191° (Zers.); unlöslich in Alkohol (P.).

2.3.x.x.x.x-Hexabrom-[2-phenyl-indolin] $C_{14}H_7Br_6N$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 2-Phenyl-indol in Chloroform (BRUNCK, *A.* **272**, 206). — Blättchen (aus Benzol). F: 259—260°. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln.

1-Nitroso-5(?)-nitro-2-phenyl-indolin $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{N(NO)}{>}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 2-Phenyl-indolin (STOERMER, *B.* **31**, 2541). — Hellgelbe Krystalle. F: 160°.

8. ***2.2'-Imino-dibenzyl*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{NH}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2.2'-Diamino-dibenzyl und seinem wasserfreien salzsauren Salz auf 265—275° (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 100). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (TH., H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 861). F: 110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach Zusatz einer Spur Salpetersäure tiefblau bis grün.

N-Nitrosoderivat $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{N(NO)}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit und Eisessig in eine gekühlte Lösung von 2.2'-Imino-dibenzyl in absol. Äther (THIELE, HOLZINGER, *A.* **305**, 102). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 120°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

9. ***2-Methyl-acridin-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-acridin mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (KAHN, *A.* **279**, 274). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157° (korr.). Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2-Methyl-acridin.

CH_2 · CH_3 · NH

10. ***9-Methyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<{CH(CH_3) \atop NH}>C_6H_4$.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<{CH(CH_3) \atop N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acridin-jodmethylat in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1756). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135—140°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Jod-Lösung und Behandeln des entstandenen Perjodids mit schwefliger Säure in alkoholisch-wäßriger Lösung 9.10-Dimethyl-acridiniumjodid (S. 471).

9.10-Dihalogen-9-methyl-9.10-dihydro-acridin $C_{14}H_{11}NHlg_2 = C_6H_4<{CHlg(CH_3) \atop NHlg}>C_6H_4$. Vgl. 9-Methyl-acridin-dihalogenide, S. 470.

11. ***2.3-Dimethyl-6.7-benzo-indol*** („Pr-2.3-Dimethyl-α-naphthindol") $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt α-Naphthylamin mit β-Brom-lävulinsäure, kocht das Reaktionsprodukt mit sehr verd. Salzsäure aus und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck (WOLFF, *B.* **21**, 3365). — Körner oder Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Äther und Benzol. Löst sich in konz. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Gibt in siedendem Eisessig mit einer Spur Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

12. ***2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indol*** („Pr-2.3-Dimethyl-β-naphthindol") $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt β-Naphthylamin mit β-Brom-lävulinsäure, kocht das Reaktionsprodukt mit sehr verdünnter Salzsäure aus und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck (WOLFF, *B.* **21**, 3363). Beim Erhitzen von [2-Methyl-4.5-benzo-indolyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3263) auf 210° (STECHE, *A.* **242**, 370). — Tafeln (aus Alkohol). F: 126° (ST.), 132° (W.). Siedet oberhalb 360° (W.). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (W.; ST.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (W.; ST.). Zeigt in alkoh. Lösung eine violette Fluorescenz (W.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung 2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol (ST.). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° jodwasserstoffsaures 2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin (S. 453) (E. FISCHER, STECHE, *A.* **242**, 365; vgl. PLANCHER, COLACICCHI, BARBIERI, *G.* **55** [1925], 60). Die siedende Lösung in Eisessig gibt mit Eisenchlorid eine grüne (W.) bis blaue (ST.) Färbung. — Pikrat. Dunkelbraune Nädelchen. F: 175° (W.).

13. ***1.3-Dimethyl-carbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-acridin bei der Destillation von 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) mit Calciumoxyd (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1570; *A.* **332**, 91). — Krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in siedendem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 188,5°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

14. ***1.8(?)-Dimethyl-carbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Durchleiten von o-Toluidin durch ein glühendes Rohr (SEYBERTH, *B.* **29**, 2594). — Gelbgrünlich schimmernde Blättchen (aus Alkohol). F: 183—184°. Kp: 364° (unkorr.). Löst sich in heißem Alkohol mit grüner Fluorescenz. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt mit Oxalsäure eine violettblaue Schmelze.

15. ***2.6-Dimethyl-carbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren von 1-p-Tolyl-6-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804) (ULLMANN, *B.* **31**, 1697). Beim Destillieren von 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 58, 77). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 224° (U.; MORGAN, WALLS, *Soc.* **1930**, 1508). Löst sich in warmem Alkohol mit bläulicher Fluorescenz (B.). — Pikrat. Hellrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 153° (B.), 162° (M., W.).

16. ***2.7-Dimethyl-carbazol*** $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotiertem 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyl in eine auf —5° abgekühlte Kaliumsulfid-Lösung und nachfolgende trockne Destillation des Reaktionsprodukts (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283°. Mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Wasser. Die alkoh. Lösung zeigt die Fichtenspanreaktion.

17. *3.6-Dimethyl-carbazol* $C_{14}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol und erhitzt das entstandene (nicht näher untersuchte) salzsaure 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl (F: 83°) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 230° (TÄUBER, LOEWENHERZ, *B.* **24**, 1035, 2598). Entsteht in schlechterer Ausbeute aus 2.7-Diamino-3.6-dimethyl-carbazol durch Eliminierung der Aminogruppen (T., L.). — Nadeln (aus Benzol). F: 219°. Leicht löslich in Alkohol, Toluol und heißem Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. — Liefert mit Kaliumnitrit in Essigsäure ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierendes Nitrosoderivat (F: 106°). Ein mit der heißen alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspan wird durch Salzsäuredämpfe rot gefärbt. Gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine indigoblaue Färbung. Liefert mit Chinon in Eisessig in Gegenwart einer Spur konz. Schwefelsäure eine tiefindigoblaue Lösung, aus der auf Zusatz von Wasser graublaue, in Äther mit blauvioletter Farbe lösliche Flocken ausfallen. — Pikrat. Rotbraune Nadeln. F: 192°.

9-Acetyl-3.6-dimethyl-carbazol $C_{16}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3 \\ | \\ CH_3\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (TÄUBER, LOEWENHERZ, *B.* **24**, 2598).

4. Stammkerne $C_{15}H_{15}N$.

1. *4-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4.4'-Dimethyl-α-stilbazol* $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Methyl-2-[β-oxy-β-p-tolyl-äthyl]-pyridin beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyridin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° (LANGER, *B.* **38**, 3706). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Löslich in Amylalkohol, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170° 4.4'-Dimethyl-dihydro-α-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4.4'-Dimethyl-α-stilbazolin (S. 303). — $C_{15}H_{15}N + HBr$. Gelbe Blättchen. F: 115°. — $C_{15}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 170°. — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Krystallpulver. F: 160°. Schwer löslich. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser und etwas Salzsäure). F: 208°. Schwer löslich.

2. *2-Methyl-6-[4-methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 6.4'-Dimethyl-α-stilbazol* $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.6-Bis-[4-methyl-styryl]-pyridin beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 235° (WERNER, *B.* **36**, 1683). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 6.4'-Dimethyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{15}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Rötliche Nadeln. F: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 195°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus stark verdünnter Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 260°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 226° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

3. *3-Äthyl-6-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 5-Äthyl-α-stilbazol* $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 220—222° (PLATH, *B.* **21**, 3087). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin (P., *B.* **22**, 1057). F: 58,5°; $Kp_{768,2}$: 356,5°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (P., *B.* **21**, 3089). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (P., *B.* **21**, 3089). — Liefert bei der Oxydation mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) und Benzoesäure (P., *B.* **22**, 1062). Gibt beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160—165° 5-Äthyl-dihydro-α-stilbazol, bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 5-Äthyl-α-stilbazolin (S. 303) (P., *B.* **21**, 3093, 3096). Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht 5-Äthyl-α-stilbazol-dibromid (P., *B.* **21**, 3098; **22**, 1059). — Salze: P., *B.* **21**, 3090. — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 193°. — $C_{15}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 168°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 196°. — $C_{15}H_{15}N + HCl + SnCl_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 245,5—246°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 188° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

3'-Nitro-5-äthyl-α-stilbazol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(C_2H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit 3-Nitro-benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 160° (BACH, *B.* **34**, 2226). — Blättchen (aus Äther). F: 66°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Dichromat. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 103—104°. Löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. F: 176°. — $2C_{15}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 178°. Sehr schwer löslich. — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 220°. Sehr schwer löslich.

4'-Nitro-5-äthyl-α-stilbazol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(C_2H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit 4-Nitro-benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 160° (BACH, *B.* **34**, 2230). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Wasser, Chloroform und in heißem Alkohol. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und heißem Benzol, unlöslich in Äther. — $C_{15}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 188°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_{15}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200°. — Pikrat $C_{15}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

4. ***2.4-Dimethyl-6-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4.6-Dimethyl-α-stilbazol*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4-Dimethyl-6-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit 3 Mol Benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 137° bis 140° (DUBKE, *B.* **27**, 79; vgl. KOENIGS, v. BENTHEIM, *B.* **38**, 3907). — Gelblichbrauner Sirup. Kp_9: 188—189° (geringe Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (D.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 4.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2) und Nitrobenzoesäuren (K., v. B.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4.6-Dimethyl-α-stilbazolin (S. 303) (D.). Einw. von Brom: D. — $C_{15}H_{15}N + HCl + 2H_2O$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 215—217°; leicht löslich in Wasser (D.). — $C_{15}H_{15}N + HBr + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 218—220° (D.). — $C_{15}H_{15}N + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus wenig Wasser). Schmilzt gegen 100° (D.). — $C_{15}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 189—191° (D.), 192—193° (K., v. B.). — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Wasser). F: 218—219° (Zers.) (D.), 220—222° (K., v. B.). — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblichrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 230—232° (D.), 245° (Zers.) (K., v. B.). — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 240—241° (Zers.) (D.), 240—242° (K., v. B.). Schwer löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (D.).

Formel: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$ [Pyridinring mit N, CH_3, $\cdot CH_3$]

5. ***2-Phenyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop NH \cdot CH \cdot C_6H_5} \rangle$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1198). — Zähflüssiges Öl. Kp: 341—344°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Liefert mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 1-Nitroso-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_4 \langle {CH_2 — CH_2 \atop N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5} \rangle$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin mit Natrium in Alkohol (FREUND, *B.* **37**, 4669). — Tafeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 106—107°. Schwache Base.

1-Nitroso-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 — CH_2 \atop N(NO) \cdot CH \cdot C_6H_5} \rangle$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit-Lösung (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1198). — Gelbes, zähflüssiges Öl. — Zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

2-[3-Nitro-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2} \rangle$. *B.* Neben 2-[3-Nitro-phenyl]-chinolin beim Erhitzen von Anilin und 3-Nitro-zimtaldehyd mit konz. Salzsäure auf 140° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1902, 1905). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 100—101°. — Liefert mit Natriumnitrit in salzsäurehaltigem Alkohol ein (nicht näher beschriebenes) in Nadeln krystallisierendes Nitrosoderivat (F: 71°).

6. ***4-Phenyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH\text{———}CH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-chinolin in verd. Alkohol mit Zinn und Salzsäure (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1042; Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* **4**, 1142). Bei der Reduktion von 4-Phenyl-chinolin mit Natrium in Alkohol (H. F.). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 74° (K., M.; H. F.). — $C_{15}H_{15}N + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 193—194°; sublimiert bei 140°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (K., M.). — Sulfat. Nadeln. F: 158°; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (K., M.). — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 215° (Zers.) (K., M.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 183° (K., M.).

1-Methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N(CH_3)\text{——}CH_2}$. *B.* Beim Aufbewahren von 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit überschüssigem Methyljodid bei Zimmertemperatur (K., M., *B.* **28**, 1043). — Öl. — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222—224°.

1-Acetyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\text{—}CH_2}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (K., M., *B.* **28**, 1042, 1043). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (K., M.; Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* **4**, 1142). — Bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten (K., M.).

1-Benzoyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{19}ON = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\text{——}CH_2}_{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Benzoylieren von 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin nach SCHOTTEN-BAUMANN (K., M., *B.* **28**, 1043). — Nadeln (aus Äther). F: 147° (K., M.; Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* **4**, 1142).

1-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N(NO)\text{——}CH_2}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Natriumnitrit in saurer Lösung (K., M., *B.* **28**, 1043; Höchster Farbw., D.R.P. 79385; *Frdl.* **4**, 1143). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 72° (K., M.; H. F.). Kaum löslich in Wasser und verd. Säuren (K., M.). — Liefert in Eisessig mit alkoh. Salzsäure bei 30° 6-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (K., M.; H. F.).

6-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{14}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oximino-4-phenyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin, Formel II, und ist dementsprechend Syst. No. 3187 eingeordnet.

I. ON·$C_6H_3\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH\text{——}CH_2}$ II. HO·N:$C_6H_3\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N\text{——}CH_2}$

7. ***6-Phenyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 6-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Phenyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 20). — Zersetzlicher Niederschlag. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. — $C_{15}H_{15}N + HCl + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 204°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Pikrat $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

[Formel: C_6H_5·$C_6H_3\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{NH\text{—}CH_2}$]

1-Methyl-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Man läßt Silberchlorid auf 1-Methyl-6-phenyl-chinoliniumjodid in wäßr. Lösung einwirken und reduziert das entstandene 1-Methyl-6-phenyl-chinoliniumchlorid mit Zinn und Salzsäure; die Base scheidet sich aus der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Ammoniak ab (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 24). — Amorphes Pulver (aus Äther). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und kaltem Wasser. — $C_{16}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Unverändert löslich in salzsäurehaltigem Wasser, zersetzt sich in reinem Wasser unter Bildung der freien Base. — $C_{16}H_{17}N + HI$. Wird durch Wasser leicht zersetzt. — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

1.1-Dimethyl-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\end{matrix}$. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in alkoh. Lösung mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (LA C., S., *A.* **230**, 26). Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

1-Acetyl-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON$ = $C_6H_5\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 6-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (LA C., S., *A.* **230**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Wasser und Äther.

1-Benzoyl-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{19}ON$ = $C_6H_5\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 6-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Benzoylchlorid (LA C., S., *A.* **230**, 23). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Nitroso-6-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 6-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit-Lösung (LA C., S., *A.* **230**, 22). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 111—112°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol, Äther und Petroläther.

8. ***1-Phenyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$.

2-Methyl-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{16}H_{17}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin mit Natrium in Alkohol (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1761). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 120° und 130°; zerfließt im Exsiccator; ist im wasserfreien Zustande ölig.

2.2-Dimethyl-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH\end{matrix}$. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf 2-Methyl-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1762). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 240—243°.

9. ***3-Phenyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5\\CH_2\cdot NH\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin oder 1.4-Dichlor-3-phenyl-isochinolin mit überschüssigem 3%igem Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **18**, 3479). — Krystalle. F: 45—48°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

10. ***9-Äthyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Äthyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\NH\end{matrix}>C_6H_4$.

10-Methyl-9-äthyl-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\N(CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Acridinjodmethylat und Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1755). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—73°. Färbt sich an der Luft braungelb. — Liefert beim Umsetzen mit Jod in Alkohol und Behandeln des entstandenen Perjodids mit schwefliger Säure (nicht näher beschriebenes) 9-Äthyl-acridin-jodmethylat (rote Blättchen; zersetzt sich bei 230—235°).

11. ***2.4-Dimethyl-acridin-dihydrid-(9.10), 2.4-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2.4-Dimethyl-acridin oder 2.4-Dimethyl-acridon mit 5%igem Natriumamalgam

CH₂ · CH₃ · NH · CH₃

(KAUFMANN, *A*. **279**, 287). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°. — Oxydiert sich an der Luft sowie beim Behandeln mit Chromschwefelsäure oder Silberoxyd zu 2.4-Dimethyl-acridin.

12. ***2.7-Dimethyl-acridin-dihydrid-(9.10), 2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von Methylen-di-p-toluidin oder Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—220° (ULLMANN, *B*. **36**, 1019). — Nadeln (aus Benzol). F: 218—220°. Leicht löslich in warmem Benzol und warmem Eisessig, schwer in heißem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder verd. Salpetersäure 2.7-Dimethyl-acridin.

13. ***2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin*** („α.β.β-Trimethyl-β-naphthindolenin") $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZANGERLE, *M*. **31** [1910], 130; PLANCHER, COLACICCHI, BARBIERI, *G*. **55** [1925], 53, 59. — *B*. Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, STECHE, *B*. **20**, 820; *A*. **242**, 364). — Flockiger Niederschlag. F: 115° (F., ST.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., ST.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (F., ST.). — $C_{15}H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Wasser) (F., ST.).

14. ***1.3.7-Trimethyl-carbazol*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Man kondensiert rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin, erhitzt das erhaltene Hydrazon mit verd. Schwefelsäure und destilliert das so entstandene rohe 1.3.7-Trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHE, *A*. **359**, 54, 58, 77). — Blättchen (aus Alkohol). F: 119°. — Pikrat. Tiefrote Krystalle. F: 177°.

5. Stammkerne $C_{16}H_{17}N$.

1. ***2-[4-Isopropyl-styryl]-pyridin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthylen, 4'-Isopropyl-α-stilbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von α-Picolin mit Cuminol im Rohr auf 240—250° (BACKE, *B*. **34**, 1894). — Krystalle (aus Äther). F: 47°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Säuren. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4'-Isopropyl-α-stilbazolin (S. 303). Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht 4'-Isopropyl-α-stilbazol-dibromid. — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + HgCl_2$. Hellgelbe flockige Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 143°. — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). F: 170°. — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°.

2. ***4-[4-Isopropyl-styryl]-pyridin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthylen, 4'-Isopropyl-γ-stilbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von γ-Picolin mit Cuminol und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 250—260° (FREUND, *B*. **39**, 2833). — F: 65—67°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160° 4'-Isopropyl-dihydro-γ-stilbazol (S. 432). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entsteht 4'-Isopropyl-γ-stilbazol-dibromid. — $C_{16}H_{17}N + HCl + 2HgCl_2$. Hellgelbe Flocken (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 165—167°. — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 191—193°. — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188—190°.

3. ***3-Äthyl-6-[4-methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von Aldehydkollidin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 210° (LANGER, *B*. **38**, 3704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in Ligroin, Benzol und Amylalkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° 4'-Methyl-5-äthyl-dihydro-α-stilbazol (S. 432), bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazolin (S. 303). Reagiert mit Methyljodid in der Wärme unter Bildung des Jodmethylats (hellgelbe Nadeln; F: 212°; leicht zersetzlich). — $C_{16}H_{17}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $C_{16}H_{17}N + HCl + HgCl_2$. Blaßgelbe Nadeln. F: 227°. — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 201—202°.

Hydroxyäthylat $C_{18}H_{23}ON = (HO)(C_2H_5)NC_5H_3(C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{22}N\cdot I$. *B*. Beim Erhitzen von 4'-Methyl-5-äthyl-α-stilbazol mit Äthyljodid im Rohr auf 110° (LANGER, *B*. **38**, 3705). Goldgelbe Nadeln. F: 233°.

4. ***2-Methyl-4-phenyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH\text{———}CH\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-4-phenyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1044; Höchster Farbw., D. R. P. 79385; *Frdl.* **4**, 1143). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 66—67° (K., M.), 67—68° (Hö. Fa.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Hö. Fa.). — Hydrochlorid. Graugelbe Nadeln. F: 221° (K., M.).

1-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N(NO)\text{—}CH\cdot CH_3}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Natriumnitrit in saurer Lösung (K., M., *B.* **28**, 1045; Hö. Fa., D. R. P. 79385; *Frdl.* **4**, 1143). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (K., M.; Hö. Fa.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Hö. Fa.). — Liefert in Eisessig mit alkoh. Salzsäure 6-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Hö. Fa.).

6-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{16}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oximino-2-methyl-4-phenyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin, Formel II, und ist dementsprechend Syst. No. 3187 eingeordnet.

I. ON·C_6H_3 $\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH\text{—}CH\cdot CH_3}$ II. HO·N:C_6H_3 $\langle{}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N\text{—}CH\cdot CH_3}$

5. ***1-Benzyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH}$.

2-Methyl-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{19}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-1-benzyl-1.2-dihydro-isochinolin mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1763). — Öl. Kp_{12}: 177—180°; n_D^{20}: 1,5821 (F., B.). — Liefert bei Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure 2-[β-Methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 311) und Benzaldehyd (PYMAN, *Soc.* **95**, 1749). — Hydrojodid. Säulen (aus Alkohol). F: 175—180° (F., B.). — $2C_{17}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus alkoholischer Salzsäure). F: 200° (F., B.). — Pikrat. Tafeln (aus Alkohol). F: 165—166° (F., B.).

2.2-Dimethyl-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2\cdot OH}$. — Jodid $C_{18}H_{22}N\cdot I$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1764). Säulen (aus Alkohol). F: 239—242°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in verd. Alkohol und Eindampfen der abfiltrierten Lösung mit konz. Natronlauge 2-[β-Dimethylamino-äthyl]-stilben (Bd. XII, S. 1334).

6. ***2.3-Dimethyl-3-phenyl-indoldihydrid, 2.3-Dimethyl-3-phenyl-dihydroindol, 2.3-Dimethyl-3-phenyl-indolin, α.β-Dimethyl-β-phenyl-indolin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)(C_6H_5)}_{NH}\rangle CH\cdot CH_3$.

1.2.3-Trimethyl-3-phenyl-indolin $C_{17}H_{19}N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)(C_6H_5)}_{N(CH_3)}\rangle CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-methylen-indolin mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (PLANCHER, *G.* **28** II, 401). — Flüssig. — $C_{17}H_{19}N + HI$. Krystalle. F: 227° bis 228°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

7. ***9-Isopropyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Isopropyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_4\langle{}^{CH[CH(CH_3)_2]}_{NH}\rangle C_6H_4$.

10-Methyl-9-isopropyl-9.10-dihydro-acridin $C_{17}H_{19}N = C_6H_4\langle{}^{CH[CH(CH_3)_2]}_{N(CH_3)}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Acridinjodmethylat und Isopropylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—102°.

8. ***4-Methyl-1-isopropyl-carbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren von 4-Methyl-1-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 78). — Blättrige Krystallmasse. F: 86°. — Pikrat. Hellrote Nadeln. F: 152°.

9. ***1.3.4.7-Tetramethyl-carbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 5-Hydrazino-pseudocumol mit rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3), erwärmt das erhaltene Hydrazon mit verd. Schwefelsäure und destilliert das rohe 1.3.4.7-Tetramethyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazol mit Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 78). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 153°. — Pikrat. Dunkelrote Nädelchen. F: 146—147°.

10. ***1.3.6.8-Tetramethyl-carbazol*** $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2.2'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl, trägt die Bisdiazoniumsalz-Lösung in gekühlte überschüssige Kaliumsulfid-Lösung ein und erwärmt auf dem Wasserbad (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2803). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 128—129°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei Zusatz einer Spur Salpetersäure in Grün umschlägt. — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune, grünschimmernde Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich bei 215°, ohne zu schmelzen.

6. Stammkerne $C_{17}H_{19}N$.

1. ***α.α'-Diphenyl-pentamethylenimin, 2.6-Diphenyl-piperidin, α.α'-Diphenyl-piperidin*** $C_{17}H_{19}N = C_6H_5 \cdot HC(\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot)CH \cdot C_6H_5$ über $\cdot NH \cdot$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome existieren 2 inaktive Diastereoisomere, von denen das eine (feste) schlechthin 2.6-Diphenyl-piperidin, das andere (flüssige) Iso-[2.6-diphenyl-piperidin] genannt wird.

a) ***2.6-Diphenyl-piperidin*** $C_{17}H_{19}N = C_6H_5 \cdot HC(\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot)CH \cdot C_6H_5$ über $\cdot NH \cdot$. *B.* Neben Iso-[2.6-diphenyl-piperidin] bei Reduktion von 2.6-Diphenyl-pyridin mit Natrium in Alkohol; die Trennung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus Wasser (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2765; P., *B.* **29**, 800; P., DEMELER, *B.* **30**, 1503; SCHOLTZ, *B.* **28**, 1733; **34**, 1617). Beim Erhitzen von 2.6-Diphenyl-piperidin-carbonsäure-(4) mit gebranntem Kalk (P., D., *B.* **30**, 1503). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (GEIPEL, *B.* **34**, 1618; *Z. Kr.* **35**, 623; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 732). F: 71°; Kp_{15}: 206—207°; sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol (SCH., *B.* **34**, 1618). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). F: 316° (SCH., *B.* **34**, 1619), 315—316° (P.; P., D.). 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,85 g Salz; in Alkohol erheblich leichter löslich als in Wasser (SCH., *B.* **34**, 1619). — Hydrobromid. Nadeln (aus Wasser). F: 295°; 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,90 g Salz (SCH., *B.* **34**, 1619). — Hydrojodid. Prismen (aus Wasser). F: 248°; 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,12 g Salz (SCH., *B.* **34**, 1619). — $C_{17}H_{19}N + H_2SO_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 255°; 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 6,3 g Salz (SCH., *B.* **34**, 1619). — $C_{17}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202° (P., D.). — $2C_{17}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 206—207° (P., D.). — Pikrat $C_{17}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., *B.* **34**, 1619). — Salz der d-Weinsäure $C_{17}H_{19}N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., *B.* **34**, 1620). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{19}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Tafeln (aus Wasser). F: 114° (SCH., *B.* **34**, 1621).

1.1-o-Xylylen-2.6-diphenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{25}H_{27}ON = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}{>}N(OH){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}{>}C_6H_4$. — Bromid $C_{25}H_{26}N \cdot Br$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.6-Diphenyl-piperidin mit o-Xylylendibromid in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1620). Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

1-Benzoyl-[2.6-diphenyl-piperidin] $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot HC(\cdot CH_2 - CH_2 - CH_2 \cdot)CH \cdot C_6H_5$ über $\cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 2.6-Diphenyl-piperidin in heißer wäßriger Suspension in Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1619). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) ***Iso-[2.6-diphenyl-piperidin]*** $C_{17}H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* s. S. 455 bei 2.6-Diphenyl-piperidin. — Öl. Kp_{15}: 204—205°; D_4^{20}: 1,0657 (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1621). — Salze: SCHOLTZ, *B.* **34**, 1621, 1622. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 218°. 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 3 g Salz. — Hydrobromid. Tafeln (aus Wasser). F: 258°. 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1 g Salz. — Hydrojodid. Tafeln (aus Wasser). F: 257°. 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,72 g Salz. — $C_{17}H_{19}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser.

1.1-o-Xylylen-iso-[2.6-diphenyl-piperidiniumhydroxyd] $C_{25}H_{27}ON = H_2C<\begin{array}{c}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\cdot CH(C_6H_5)\end{array}>N(OH)<\begin{array}{c}CH_2\\CH_2\end{array}>C_6H_4$. — Bromid $C_{25}H_{26}N\cdot Br$. *B.* Bei kurzem Kochen von Iso-[2.6-diphenyl-piperidin] mit o-Xylylendibromid in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1622). Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

1-Benzoyl-iso-[2.6-diphenyl-piperidin] $C_{24}H_{23}ON = \begin{array}{c} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf Iso-[2.6-diphenyl-piperidin] in wäßr. Suspension in Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **34**, 1622). — Tafeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***2-β-Phenäthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{17}H_{19}N = C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}$. Bezeichnung als α-Irazolin: LADENBURG, GASDA, *B.* **38**, 3701. — *B.* Bei der Reduktion von 2-Styryl-chinolin mit Natrium in Alkohol (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1958). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 229—230° (v. GR.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 210—211°; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (v. GR.).

1-Benzoyl-2-β-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{24}H_{23}ON = C_6H_4<\begin{array}{l}CH_2\text{———}CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Äther in Gegenwart von Natronlauge (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1958). — Nadeln. F: 107°. Löslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. ***9-Isobutyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Isobutyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{17}H_{19}N = C_6H_4<\begin{array}{c}CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\\NH\end{array}>C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion von 9-Isobutyl-acridin mit Zink und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* **224**, 44). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98—100°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

4. ***9.9-Diäthyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9.9-Diäthyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{17}H_{19}N = C_6H_4<\begin{array}{c}C(C_2H_5)_2\\NH\end{array}>C_6H_4$.

10-Methyl-9.9-diäthyl-9.10-dihydro-acridin $C_{18}H_{21}N = C_6H_4<\begin{array}{c}C(C_2H_5)_2\\N(CH_3)\end{array}>C_6H_4$. *B.* Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf 9-Äthyl-acridin-jodmethylat in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1757). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—85°.

7. Stammkerne $C_{18}H_{21}N$.

1. ***α-Phenyl-α'-p-tolyl-pentamethylenimin, 2-Phenyl-6-p-tolyl-piperidin, α-Phenyl-α'-p-tolyl-piperidin*** $C_{18}H_{21}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$.

a) Festes 2-Phenyl-6-p-tolyl-piperidin $C_{18}H_{21}N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Neben Iso-[2-phenyl-6-p-tolyl-piperidin] bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-p-tolyl-pyridin mit Natrium in Alkohol; man trennt die beiden Basen durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 848). — Nadeln (aus Alkohol). F: 41,5°. Kp_{44}: 237—239°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, schwerer

in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 283—284°. Löslich in Wasser. — Hydrobromid. Prismen. F: 270°. — Hydrojodid. Nadeln. F: 250°. — $C_{18}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 211—212°. — $2C_{18}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelb. F: 208—209°. — Pikrat $C_{18}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183° bis 184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther.

b) Flüssiges 2-Phenyl-6-p-tolyl-piperidin, Iso-[2-phenyl-6-p-tolyl-piperidin] $C_{18}H_{21}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC(\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot)\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ (Ring: $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$). B. s. S. 456 beim Isomeren. — Flüssig. Erstarrt nicht bei 0° (Sch., W., B. 36, 849). Kp_{20}: 218—220°. — Hydrochlorid. F: 222—223°. In Wasser leichter löslich als das Hydrochlorid des festen 2-Phenyl-6-p-tolyl-piperidins. — Hydrobromid. Krystalle. F: 267°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (Zers.). — $2C_{18}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 190°. — Pikrat $C_{18}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°.

2. ***2-[β-p-Tolyl-äthyl]-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-[β-p-Tolyl-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α-p-Tolyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{21}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. B. Bei Reduktion von 2-[4-Methyl-styryl]-chinolin mit Natrium in Alkohol (v. Grabski, B. 35, 1958). — Dickflüssiges Öl. Kp_{25}: 249—250°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{21}N + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 229°.

3. ***6-Methyl-2-β-phenäthyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 6-Methyl-2-β-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α-Phenyl-β-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Methyl-2-styryl-chinolin mit Natrium in Alkohol (Gasda, B. 38, 3701). — Prismen (aus Äther). F: 66°. Kp_{25}: 254°. Löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. F: 209—210°. Löslich in Alkohol.

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring, kondensiert mit $CH_2\cdot CH_2$ / NH / $CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$]

1-Benzoyl-6-methyl-2-β-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{25}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. B. Beim Benzoylieren von 6-Methyl-2-β-phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin nach Schotten-Baumann (Gasda, B. 38, 3701). — Nadeln. F: 102°. Löslich in Alkohol und Äther.

8. Stammkerne $C_{19}H_{23}N$.

1. ***2-Phenyl-6-β-phenäthyl-piperidin, α-Phenyl-β-[6-phenyl-piperidyl-(2)]-äthan, 6-Phenyl-α-stilbazolin*** $C_{19}H_{23}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ (Ring: $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$). B. Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-styryl-pyridin mit Natrium in Alkohol (Dehnel, B. 33, 3496). — Sirup. — $C_{19}H_{23}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Flocken. F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und heißer verdünnter Salzsäure.

2. ***6-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 6-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α-p-Tolyl-β-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{19}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-chinolin mit Natrium in Alkohol (Gasda, B. 38, 3704). — Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Löslich in Alkohol, Ligroin, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Gelbgrüne Nadeln. F: 232°. Löslich in Alkohol und Salzsäure. — Chloroplatinat. Gelbes, amorphes Pulver. F: 224°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring, kondensiert mit $CH_2\cdot CH_2$ / NH / $CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

1-Benzoyl-6-methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{26}H_{27}ON = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\text{———}CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. B. Beim Benzoylieren von 6-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin nach Schotten-Baumann (Gasda, B. 38, 3704). — F: 75°. Löslich in Alkohol und Äther.

3. ***1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin-dihydrid-(9.10), 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{19}H_{23}N$, Formel I.

I. [Formel: Acridin-dihydrid-Gerüst mit CH_3-Gruppen in 1.2.4.5.7.8, CH_2, NH] II. [Formel: wie I mit CHCl und NCl]

9.10-Dichlor-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{21}NCl_2$, Formel II. Vgl. das Dichlorid des 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridins, S. 480.

9. Stammkerne $C_{20}H_{25}N$.

1. ***α.α'-Dimethyl-γ.γ'-diphenyl-hexamethylenimin*** $C_{20}H_{25}N$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (HC und CH durch NH verbunden). *B.* Neben γ-Amino-α-phenyl-butan und anderen Produkten bei der Reduktion von Benzalaceton-oxim in Äther mit Aluminiumamalgam (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 346). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — $C_{20}H_{25}N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 154—155°. — $C_{20}H_{25}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{20}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). F: 185—187°. — Pikrat $C_{20}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 143—144°. — Oxalat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212° bis 213°.

N-Benzoyl-α.α'-dimethyl-γ.γ'-diphenyl-hexamethylenimin $C_{27}H_{29}ON$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (HC und CH durch $N(CO\cdot C_6H_5)$ verbunden). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 347). — *B.* Bei Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid auf α.α'-Dimethyl-γ.γ'-diphenyl-hexamethylenimin in 15%iger Natronlauge (B.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. ***2-Phenyl-6-[β-p-tolyl-äthyl]-piperidin, α-p-Tolyl-β-[6-phenyl-piperidyl-(2)]-äthan, 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazolin*** $C_{20}H_{25}N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ (HC und CH durch $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ verbunden). *B.* Bei der Reduktion von 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol mit Natrium in Alkohol (DIERIG, *B.* **35**, 2778). — Hellgelbes, widerlich riechendes Öl, das in Kältemischung erstarrt. Kp_{20}: 245°. — $C_{20}H_{25}N + HCl$. Krystalle. F: ca. 250°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. ***2-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{20}H_{25}N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2 \\ NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-[4-Isopropyl-styryl]-chinolin mit Natrium in Alkohol (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1957). — Geruchloser Sirup, der in der Kältemischung nicht erstarrt. — $C_{20}H_{25}N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 192°.

K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N$.

1. Stammkerne $C_{13}H_9N$.

1. ***6.7-Benzo-chinolin, [Naphtho-2'.3':2.3-pyridin]***[1] („α-Anthrapyridin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel. Die Angaben von PHILIPS (*B.* **28**, 1659) wurden von v. BRAUN, GRUBER (*B.* **55** [1922], 1711) widerlegt.

[Formel: linear anelliertes Dreiringsystem mit N]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *6.7-Benzo-isochinolin, [Naphtho-2'.3':3.4-pyridin]* [1]) („β-Anthrapyridin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 6.7-Benzo-isochinolinchinon-(5.8) (Syst. No. 3225) mit Zinkstaub und verd. Ammoniak (PHILIPS, *B.* **28**, 1658). — Schwach rötliche Flocken. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelblichen Blättchen. F: 166°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Die Lösungen fluorescieren blau bis blaugrün. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{13}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Prismen.

3. *2.3; 5.6-Dibenzo-pyridin, Acridin* $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel. Für die vom Namen „Acridin" abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die eingezeichnete Bezifferung gebraucht.

Bildung und Darstellung.

B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlenteers (GRAEBE, CARO, *B.* **3**, 746; *A.* **158**, 265; vgl. GR., *B.* **16**, 2828). Bildet sich neben Phenyl-[2-nitro-phenyl]-methan bei Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von o-Nitro-benzylchlorid und Benzol (KOENIGS, NEF, *B.* **19**, 2431; O. FISCHER, SCHÜTTE, *B.* **26**, 3085). In geringer Menge neben Phenyl-[2-amino-phenyl]-methan und 9.10-Dihydro-acridin beim Eintragen einer alkoh. Lösung von Phenyl-[2-nitro-phenyl]-methan in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure (F., *B.* **28**, 1335). In geringer Menge beim Erhitzen von Anilin mit Salicylaldehyd und Zinkchlorid auf 260° (MÖHLAU, *B.* **19**, 2452) oder beim Erhitzen von Salicylal-anilin mit Phosphorpentoxyd auf 180—250° (BLAU, *M.* **18**, 124). In besserer Ausbeute erhält man Acridin beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und Zinkchlorid + Zinkoxyd oder besser Aluminiumchlorid auf 200—210° (F., KÖRNER, *B.* **17**, 102; vgl. BERNTHSEN, *A.* **224**, 10). Kleine Mengen Acridin entstehen beim Erhitzen von Diphenylamin mit Ameisensäure und Zinkchlorid bis auf 270° oder von Formyldiphenylamin mit Zinkchlorid bis auf 220° (BER., *B.* **16**, 767; *A.* **224**, 3, 6) oder von Diphenylamin mit krystallisierter Oxalsäure und Zinkchlorid bis auf 260° (BER., *A.* **224**, 6). Beim Durchleiten des Dampfes von Phenyl-o-toluidin durch eine schwach rotglühende Röhre (GR., *B.* **17**, 1370). Neben Phenanthridin (S. 466) und anderen Produkten beim Destillieren von Benzylanilin durch ein glühendes Rohr (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 414). Bei der Destillation von 2-Amino-diphenylmethan über schwach glühendes Bleioxyd (F., SCH., *B.* **26**, 3086). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-benzophenon mit Zinkstaub (STAEDEL, *B.* **27**, 3362). Beim Destillieren von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin (S. 428) oder 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) im Kohlendioxyd-Strom über Bleioxyd (BORSCHE, *B.* **41**, 2208). Bei der Oxydation von 9.10-Dihydro-acridin, z. B. mit Chromschwefelsäure (GR., C., *A.* **158**, 279). Bei der Destillation von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon (Syst. No. 3115) mit Zinkstaub (TIEDTKE, *B.* **42**, 626). Aus Acridon (Syst. No. 3187) beim Erhitzen mit Zinkstaub (GRAEBE, LAGODZINSKI, *B.* **25**, 1735; *A.* **276**, 48), beim Schmelzen mit Kaliumcyanid oder (neben anderen Produkten) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (GR., L., *A.* **276**, 48). Beim Erhitzen von Diacridonyl-(10.10') (Syst. No. 3187) mit Zinkstaub (GR., L., *A.* **276**, 53). In geringer Menge bei der Destillation von 1.3-Dioxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3240) mit Zinkstaub (BACZYŃSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **38**, 3010; *C.* **1905** II, 1735). Acridin entsteht in geringer Menge neben 1-Methyl-carbazol beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) mit der doppelten Gewichtsmenge Calciumoxyd (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1569; U., *A.* **332**, 86). — *Gewinnung aus Steinkohlenteer.* Man behandelt die bei 300° bis ca. 360° siedenden Anteile des Steinkohlenteers mit verd. Schwefelsäure, fällt die saure Lösung mit Kaliumdichromat und krystallisiert das entstandene Dichromat aus Wasser um; man zerlegt das Salz mit Ammoniak, führt das freie Acridin in das Hydrochlorid über und behandelt dieses erneut mit Ammoniak (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 265).

Physikalische Eigenschaften.

Rhombisch (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 267). Blättchen, Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Beginnt gegen 100° in Nadeln zu sublimieren (G., C.). F: 110—111° (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* **17**, 102), 111° (BLAU, *M.* **18**, 125). Kp: 345—346° (DECKER, *B.* **38**, 2502). Ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig (G., C.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff (G., C.). Kryoskopisches Verhalten in

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 713; in ca. 100%iger Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **62**, 628; **65**, 45; **68**, 209; *G.* **39** II, 517; ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 143; *G.* **39** I, 574. Dichte und Brechungsindices in Benzol-Lösung bei 20,5° und 21,1°: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 203. Lichtabsorption des Hydrochlorids in Lösung: PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 276. Die verd. Lösungen von Acridin und seinen Salzen fluorescieren blau (G., C.). Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren und organischen Substanzen auf die Fluorescenz: P., *J. pr.* [2] **66**, 291, 298. Acridin ist eine schwache Base; färbt rotes Lackmus blau und liefert mit stärkeren Säuren krystallisierte Salze, die durch siedendes Wasser gespalten werden (G., C.). Acridin wirkt als Sensibilisator bei der photochemischen Zersetzung von Jodwasserstoffsäure (P., *B.* **34**, 2541).

Chemisches Verhalten.

Acridin gibt beim Erhitzen mit alkal. Permanganat-Lösung Chinolin-dicarbonsäure-(2.3) (GRAEBE, CARO, *B.* **13**, 100). Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig Diacridonyl-(10.10′) $OC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}N\cdot N{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$ (Syst. No. 3187); wendet man nur die ca. ½ Atom Sauerstoff entsprechende Menge Dichromat an, so erhält man Acridon (G., LAGODZINSKI, *A.* **276**, 51). Größere Mengen Acridon erhält man bei langsamem Zufügen von Kobaltnitrat-Lösung zu Acridin in siedender Chlorkalk-Lösung (PICTET, PATRY, *B.* **26**, 1965). Acridin destilliert unzersetzt über glühenden Zinkstaub (G., C., *A.* **158**, 269). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol 9.10-Dihydro-acridin und eine in Alkohol unlösliche Verbindung $C_{26}H_{20}N_2$(?)[1]) (G., C., *A.* **158**, 278, 281; vgl. BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1973 Anm. 1; BERNTH., *A.* **224**, 11). Beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure bildet sich fast nur 9.10-Dihydro-acridin (BERNTH., BEND., *B.* **16**, 1972). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—230° erhält man 1.2.3.4.9.10.11.12-Oktahydro-acridin (GRAEBE, *B.* **16**, 2831; vgl. v. BRAUN, PETZOLD, SCHULTHEISS, *B.* **56** [1923], 1348). Beim Überleiten von Acridin mit Wasserstoff über Nickel bei 250—270° entsteht 2.3-Dimethyl-chinolin (PADOA, FABRIS, *R. A. L.* [5] **16** I, 921; *G.* **38** I, 234). Bei Einw. von Chlor, Brom oder Jod in Chloroform-Lösung bilden sich Additionsverbindungen $C_{13}H_9N + 2Hlg$; bei Einw. von Bromdampf entsteht eine Verbindung $C_{13}H_9N + 4Br$ (S. 461) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **85**, 1200). Die Nitrierung von Acridin mit Salpetersäure (D: 1,45) führt zu 2-Nitro-acridin, 4-Nitro-acridin und x.x-Dinitro-acridin (G., C., *A.* **158**, 275; vgl. JENSEN, FRIEDRICH, *Am. Soc.* **49** [1927], 1049; LEHMSTEDT, *B.* **60** [1927], 1370). Beim Erhitzen von Acridin mit Schwefel im Rohr auf 190—200° entsteht Thioacridon (Syst. No. 3187) (EDINGER, *B.* **33**, 3770; ED., ARNOLD, *J. pr.* [2] **64**, 196; KALLE & Co., D. R. P. 120586; *C.* **1901** I, 1254; *Frdl.* **6**, 491). Bei der Einw. von Schwefelchlorür bei 130—180° erhält man 9-Chlor-acridin und höherchlorierte Produkte; beim Erhitzen mit Schwefelchlorür im Rohr auf 270° bis 280° entsteht eine Verbindung $C_{13}HNCl_8S_2$ (S. 461) (ED., A., *J. pr.* [2] **64**, 192). Eine Lösung des Hydrochlorids liefert beim Zufügen von Natriumsulfit das Natriumsalz, bei nachfolgendem Ansäuern das Acridinsalz der 9.10-Dihydro-acridin-sulfonsäure-(9) (Syst. No. 3378) (G., *B.* **16**, 2830; vgl. LEHMSTEDT, WIRTH, *B.* **61** [1928], 2044). Einw. von Schwefelsäuremonohydrat: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **66**, 210; vgl. dagegen G., C., *A.* **158**, 268. Acridin bleibt beim Schmelzen mit Ätzkali sowie beim Erhitzen mit konz. Kalilauge oder Salzsäure auf 280° unverändert (G., C., *A.* **158**, 269). Mit Dimethylketen vereinigt sich Acridin in äther. Lösung zu Dimethylketen-acridin (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3226) (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **40**, 1151; ST., KL., KOBER, *A.* **374** [1910], 8).

CH — $(CH_3)_2C\cdot CO$ — $OC\cdot C(CH_3)_2$ — N

Physiologisches Verhalten.

Nach Verabreichung von Acridin an Kaninchen erscheint im Harn der Tiere 2-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin, hauptsächlich als gepaarte Schwefelsäure (FÜHNER, *Ar. Pth.* **51**, 394). Acridin riecht besonders in der Wärme eigentümlich und übt auf Epidermis und Schleimhäute eine heftige Reizwirkung aus (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 267). Ist namentlich im Licht giftig für Infusorien (RAAB, *Z. Biol.* **39**, 525). Zur physiologischen und toxischen Wirkung vgl. a. JODLBAUER, SALVENDI, *C.* **1905** II, 1810; RUSSIG, *Ch. I.* **25**, 432; vgl. ferner L. LEWIN, Gifte und Vergiftungen [Berlin 1929], S. 525, 526, 536.

---

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als 9.10.9′.10′-Tetrahydro-diacridyl-(9.9′) $HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH\cdot HC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH$ bezw. eine um 1 H_2O reichere Verbindung aufgefaßt (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 302; LEHMSTEDT, HUNDERTMARK, *B.* **62**, 417; **63**. 1236; vgl. L., WIRTH, *B.* **61**. 2046; L., H., *B.* **62**, 1742; BERGM., BERGMANN-BLUM, *B.* **63**, 757).

Additionelle Verbindungen, Salze und Umwandlungsprodukte.

Acridindichlorid $C_{13}H_9N+2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Acridin in Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **85**, 1200). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. Zersetzt sich an der Luft allmählich unter Abspaltung von Chlor. — Acridindibromid $C_{13}H_9N+2Br$. *B.* Aus Acridin und Brom in Chloroform (S., AU.). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 186—188°. — Acridintetrabromid $C_{13}H_9N+4Br$. *B.* Bei Einw. von Bromdampf auf Acridin (S., AU.). F: 220° (Zers.). — Acridindijodid $C_{13}H_9N+2I$. *B.* Aus Acridin und Jod in Chloroform (S., AU.). Grüne Krystalle. F: 145°.

$C_{13}H_9N+HCl+H_2O$. Bräunlichgelbe Säulen. Leicht löslich in heißem Wasser (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 271). — $C_{13}H_9N+HI+I$. Braunrote Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol (GR., C.). — $2C_{13}H_9N+H_2SO_4+aq$. Goldgelbe Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (GR., C.). — $4C_{13}H_9N+3H_2SO_4$(?). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in das vorangehende Salz über (GR., C.). — $2C_{13}H_9N+H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (GR., C.; GR., *A.* **279**, 274 Anm.). — $2C_{13}H_9N+HNO_3+3H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 150—151° (MEDICUS, *B.* **17**, 196). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser. — Nitrat. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (GR., C.). — $C_{13}H_9N+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser (GR., C.; GR., *B.* **16**, 2829). — $2C_{13}H_9N+2HCl+HgCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 225° (PICTET, ANKERSMIT, *B.* **22**, 3343), 235° (P., HUBERT, *B.* **29**, 1190). Unlöslich in Wasser (GR., C.). — $2C_{13}H_9N+2HCl+PtCl_4$. Gelbe mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 225° (P., A.). Fast unlöslich in Wasser (GR., C.; GR., *B.* **16**, 2829). — Pikrat $C_{13}H_9N+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt und zersetzt sich von ca. 208° an (ANSCHÜTZ, *B.* **17**, 438). Sehr schwer löslich in Wasser; bei 17,5° lösen sich 0,004 g in 10 cm³ Alkohol, 0,001 g in 10 cm³ Benzol (A.). — Verbindung mit Äthylmagnesiumjodid $2C_{13}H_9N+3C_2H_5\cdot MgI$. *B.* Aus Acridin und Äthylmagnesiumjodid in einem Gemisch von Äther und Anisol oder Phenetol (SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* **87**, 1471). Braune Krystalle. — Verbindung mit Isobutylmagnesiumjodid $2C_{13}H_9N+3C_4H_9\cdot MgI$. Dunkelbraune Krystalle (S., AU., CL.).

Verbindung $C_{13}HNCl_6S_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acridin mit Schwefelchlorür im Rohr auf 270—280° (EDINGER, ARNOLD, *J. pr.* [2] **64**, 194). — Tiefrote Nadeln (aus Xylol). F: 306°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösungen sind blauviolett.

Acridin-hydroxymethylat, N-Methyl-acridiniumhydroxyd $C_{14}H_{13}ON = C_{13}H_9N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Nitrat entsteht bei kurzem Kochen von 10-Methyl-9.10-dihydroacridin mit 2%iger Salpetersäure (DECKER, DUNANT, *B.* **39**, 2722). Das Chlorid erhält man beim Erwärmen von Acridin mit 1 Mol Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und Sättigen der Reaktionsflüssigkeit mit Natriumchlorid (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 2003). Beim Erhitzen von Acridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° bildet sich das Jodid (TINKLER, *Soc.* **89**, 857; FREUND, BODE, *B.* **42**, 1754; vgl. BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 576). Die Salze entstehen ferner neben anderen Produkten beim Reduzieren von N-Methyl-acridon mit Zink in siedendem Eisessig und Zusatz von verd. Mineralsäure (DE., DU., *B.* **39**, 2721). — Das Chlorid gibt in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanid 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydroacridin und wenig N-Methyl-acridon (K., A.). Das Jodid liefert bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid 10-Methyl-9-äthyl-9.10-dihydro-acridin (F., B.). — Chlorid $C_{14}H_{12}N\cdot Cl$. Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol + Äther). F: 177° (Zers.) (K., A.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung in Wasser fluoresciert grün. — Jodid $C_{14}H_{12}N\cdot I$. Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol) (F., B.). Zersetzt sich von 220—222° an (DE., *B.* **38**, 1155). Absorptionsspektrum in neutraler und alkalischer wäßrig-alkoholischer Lösung: TI., *Soc.* **89**, 858. Verliert sehr langsam im Dunklen, schneller am Licht Methyljodid (BÜ., DE., *B.* **37**, 576). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalilauge in 10-Methyl-9.10-dihydro-acridin und N-Methyl-acridon (PICTET, PATRY, *B.* **35**, 2536). — Nitrat. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (DE., DU., *B.* **39**, 2722). — $C_{14}H_{12}N\cdot Cl+HgCl_2$. Gelbes Pulver. F: 242—244° (Zers.) (K., A.). Schwer löslich. — $2C_{14}H_{12}N\cdot Cl+PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Schwärzt sich von 230° an; F: 278—280° (K., A.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (BÜ., DE., *B.* **37**, 576), 193° (K., A.). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln (BÜ., DE.).

Acridin-hydroxyphenylat, N-Phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{19}H_{15}ON = C_{13}H_9N(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Perjodid entsteht bei der Oxydation von 10-Phenyl-9.10-dihydro-acridin mit Jod in alkoh. Lösung (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2518). — Chlorid. Hygroskopische Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist gelb und fluoresciert grün, die Lösung

in alkoh. Ammoniak ist farblos und fluoresciert bläulich. — Jodid $C_{19}H_{14}N \cdot I$. Zinnoberrote Nadeln. Schmilzt gegen 233° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. Geht beim Behandeln mit Alkali in N-Phenyl-acridon über. — Perjodid $C_{19}H_{14}N \cdot I + 2I$. Braunrote Nadeln. Leicht löslich in Aceton und Anilin, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $C_{19}H_{14}N \cdot Cl + FeCl_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $2C_{19}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

9-Chlor-acridin $C_{13}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Acridin mit Schwefelchlorür auf 130—180° (EDINGER, ARNOLD, *J. pr.* [2] **64**, 192). Beim Erhitzen von Acridon (GRAEBE, LAGODZINSKI, *A.* **276**, 48) oder Thioacridon (ED., *B.* **33**, 3770; ED., A., *J. pr.* [2] **64**, 471; KALLE & Co., D.R.P. 122607; *C.* **1901** II, 448; *Frdl.* **6**, 491) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 120—130°. — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Alkohol). F: 119° (korr.) (G., L.), 122° (K. & Co.). Ist sublimierbar (G., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (G., L.). — Liefert beim Kochen mit Wasser, rasch beim Kochen der Salze mit Wasser, Acridon (G., L.). Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid bezw. Natriumselenid in verd. Alkohol Thioacridon bezw. Selenoacridon (Syst. No. 3187) (ED., RITSEMA, *J. pr.* [2] **68**, 88). — Übt starke Reizwirkung auf Epidermis und Schleimhäute aus (G., L.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit grüner Fluorescenz (G., L.). — $2C_{13}H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe mikroskopische Nadeln (ED., A., *J. pr.* [2] **64**, 472). — Pikrat $C_{13}H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Schmilzt oberhalb 330° (G., L.).

Hydroxymethylat $C_{14}H_{12}ONCl = C_{13}H_8ClN(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man beim Erhitzen von N-Methyl-acridon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 120—130° (O. FISCHER, DEMELER, *B.* **32**, 1309). — Chlorid $C_{14}H_{11}ClN \cdot Cl$. Mikroskopische Krystalle. F: 73°. Ist sehr hygroskopisch. Die wäßr. Lösung fluoresciert grün. Liefert in wäßr. Lösung, sehr rasch beim Kochen, das Ausgangsmaterial zurück. — $C_{14}H_{11}ClN \cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 227°. — $2C_{14}H_{11}ClN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 224—225°.

9-Brom-acridin $C_{13}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Thioacridon mit Brom und Phosphor unter Kühlung und erhitzt zum Schluß auf 100—120° (EDINGER, *B.* **33**, 3770; E., ARNOLD, *J. pr.* [2] **64**, 473; KALLE & Co., D. R. P. 122607; *C.* **1901** II, 448; *Frdl.* **6**, 492); daneben entsteht Di-[acridyl-(9)]-sulfid (Syst. No. 3117) (E., RITSEMA, *J. pr.* [2] **68**, 85; vgl. E., A.). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol + verd. Ammoniak). F: 116° (E., A.), 116—117° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (E., A.). Gibt mit starken Säuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden (E., A.). — Gibt bei Einw. von alkoh. Säuren Acridon (E., A.). Liefert beim Behandeln mit Natriumjodid in Alkohol 9-Jod-acridin (E., A.). Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid bezw. Natriumselenid in verd. Alkohol Thioacridon bezw. Selenoacridon (E., R., *J. pr.* [2] **68**, 88). — Reizt die Schleimhäute stark (E., A.). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 238° (E., A.). — Sulfat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 170°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (E., A.). — $2C_{13}H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Braune Krystalle (E., A.). — Pikrat $C_{13}H_8NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (E., A.).

9-Jod-acridin $C_{13}H_8NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 9-Brom-acridin mit Natriumjodid in Alkohol (EDINGER, *B.* **33**, 3770; E., ARNOLD, *J. pr.* [2] **64**, 475; KALLE & Co., D. R. P. 126795; *C.* **1902** I, 80; *Frdl.* **6**, 492). — Braungelbe Nadeln. F: 169° (E., A.), 171° (K. & Co.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol (E., A.). — Gibt mit konz. Säuren Salze (E., A.). Liefert beim Kochen mit Säuren oder bei Einw. von alkoholischen Säuren Acridon (E., A.). — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure (E., A.). — Sulfat und Nitrat bilden gelbe Nadeln (E., A.). — $2C_{13}H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln (E., A.). — Pikrat $C_{13}H_8NI + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 204° (E., A.).

2-Nitro-acridin $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JENSEN, FRIEDRICH, *Am. Soc.* **49** [1927], 1049; LEHMSTEDT, *B.* **60** [1927], 1370. — *B.* Neben 4-Nitro-acridin und x.x-Dinitro-acridin beim Nitrieren von Acridin mit warmer Salpetersäure (D: 1,45) (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 275). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 214° (G., C.). Sublimiert unzersetzt (G., C.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid, Hydrojodid und Sulfat krystallisieren aus Wasser in gelben Säulen bezw. Nadeln (G., C.).

4-Nitro-acridin $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 2-Nitro-acridin. — Das Präparat von GRAEBE, CARO (*A.* **158**, 277) war nicht einheitlich. Reines 4-Nitro-acridin krystallisiert in Blättchen (aus Methanol) und schmilzt bei 172° (korr.) (LEHMSTEDT, *B.* **60** [1927], 1371; vgl. JENSEN, FRIEDRICH, *Am. Soc.* **49** [1927], 1051). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (G., C.). Gibt mit Säuren Salze (G., C.).

x.x-Dinitro-acridin $C_{13}H_7O_4N_3 = C_{13}H_7N(NO_2)_2$. *B.* Neben 2- und 4-Nitro-acridin beim Erwärmen von Acridin mit konz. Salpetersäure oder besser Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, CARO, *A.* **158**, 277; vgl. a. LEHMSTEDT, *B.* **60** [1927], 1371). — Rötlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in siedendem Eisessig (G., C.). Verbindet sich nicht mit Säuren (G., C.).

4. ***7.8-Benzo-chinolin, [Naphtho-1'.2':2.3-pyridin]*** [1]) („α-Naphthochinolin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen eines Gemenges von α-Naphthylamin, α-Nitro-naphthalin oder Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 150—160° (SKRAUP, *M.* **2**, 163; SK., COBENZL, *M.* **4**, 460; BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2473); nach CLAUS, IMHOFF (*J. pr.* [2] **57**, 68) oxydiert man vorteilhafter mit Arsensäure (vgl. dagegen HAID, *M.* **27**, 318). Bei der Destillation von 7.8-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4) (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1235). — Blättchen (aus Alkohol). Tafeln oder Prismen (aus Äther oder Ligroin). Monoklin (HAUSHOFER, *B.* **24**, 2475). Bräunt sich beim Aufbewahren (CL., I.). F: 50° (SK.; D., P.), 51° (CL., I.), 52° (B., ST.). Kp_{47}: 223° (B., ST.); Kp_{719}: 338° (B., ST.); Kp: 338° (unkorr.) (CL., I.). Zersetzt sich oberhalb 345° (CL., I.). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (CL., I.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (SK.; CL., I.); löslich in verd. Säuren (SK.). Dichte und Dispersion von Lösungen in Benzol: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 200, 203. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht 7.8-Benzo-chinolinchinon-(5.6), bei der Oxydation mit Permanganat 2-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (SK., C.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin (B., ST.). Liefert beim Kochen mit Amylalkohol und Natrium 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] (B., ST., *B.* **24**, 2484). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure entstehen vier isomere x-Nitro-7.8-benzo-chinoline (H.). Liefert mit rauchender Schwefelsäure (ca. 10% Anhydridgehalt) unter Eiskühlung 7.8-Benzo-chinolin-sulfonsäure-(5) (?) (CL., I.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. F: 213° (CL., I.). Sehr leicht löslich in verd. Alkohol und Wasser, unlöslich in Alkohol (SK.). — $C_{13}H_9N + H_2SO_4$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 213° (CL., I.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol (SK.). — $2C_{13}H_9N + H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (SK., C.). Zersetzt sich bei 130°, ohne zu schmelzen (CL., I.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Nitrat. Nadeln mit Krystallwasser. Schmilzt wasserhaltig bei 88°, wasserfrei bei 135—137° (CL., I.). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure (B., ST., *B.* **24**, 2475). — $2C_{13}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure) (SK.; D., P.; CL., I.). F: 224° (Zers.) (CL., I.). Sehr schwer löslich in Wasser (SK.). — Pikrat $C_{13}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Mikroskopische Prismen (SK.).

Hydroxymethylat $C_{14}H_{13}ON = C_{13}H_9N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich bei längerem Erhitzen von 1 Mol 7.8-Benzo-chinolin mit 1,5 Mol Methyljodid in Methanol auf 100—115° (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 460; CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 71). — Das Jodid liefert mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Wasser 1-Methyl-7.8-benzo-chinolon-(2) (CL., I.). — Chlorid $C_{14}H_{12}N\cdot Cl$. Nadeln mit Krystallwasser (?) (aus Alkohol + Äther). F: 133° (CL., I.). — Jodid $C_{14}H_{12}N\cdot I + 2H_2O$ (SK., C.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 179° (CL., I.). — Sulfat. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 162° (CL., I.). — Dichromat $(C_{14}H_{12}N)_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 190°, ohne zu schmelzen (CL., I.).

2-Chlor-7.8-benzo-chinolin („α-Chlor-α-naphthochinolin") $C_{13}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-7.8-benzo-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid auf 180° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1306). — Nadeln. F: 105°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

x'-Nitro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] [1]) **vom Schmelzpunkt 230°** („Nitro-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 230°) $C_{13}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 175° und geringen Mengen der bei 166° und 155° schmelzenden

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Isomeren bei der Nitrierung von 7.8-Benzo-chinolin mit ca. 1 Mol Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch; man trennt die Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol (HAID, *M.* **27**, 321). — Gelbe Nadeln oder Platten (aus Benzol); die Platten gehen beim Aufbewahren in die Nadeln über. F: 230°. 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 900 Tln. Benzol oder ca. 20000 Tln. Alkohol; schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. 1 Tl. löst sich in 240 Tln. siedender verdünnter Salzsäure oder 80 Tln. siedender verdünnter Salpetersäure. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure x'-Amino-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] vom Schmelzpunkt 151°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 245—250° (Zers.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — Sulfat. Gelbe Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 243° (Zers.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{13}H_8O_2N_2+HNO_3$. Blaßgelbe Nadeln oder Prismen. F: 220° (Zers.). Zersetzt sich allmählich bei längerem Erhitzen über 100°.

x'-Nitro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] [1]) **vom Schmelzpunkt 175°** („Nitro-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 175°) $C_{13}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Siehe bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 230°. — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol oder Benzol) (HAID, *M.* **27**, 325). F: 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure x'-Amino-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] vom Schmelzpunkt 175°. — Hydrochlorid. Gelbe Prismen oder farblose Nadeln. F: 220—221° (Zers.). 1 Tl. löst sich in ca. 30 Tln. siedender verdünnter Salzsäure. — $C_{13}H_8O_2N_2+HNO_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 193° (Zers.). Zersetzt sich spurenweise bei 100°. 1 Tl. löst sich in ca. 16 Tln. siedender verdünnter Salpetersäure. Wird durch Wasser schwer hydrolysiert.

x-Nitro-[7.8-benzo-chinolin] vom Schmelzpunkt 166° („Nitro-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 166°) $C_{13}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Siehe bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 230°. — Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol) (HAID, *M.* **27**, 328). F: 166°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure, schwer in verd. Salzsäure. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). Verliert beim Erhitzen über 100° den Chlorwasserstoff und schmilzt bei 166°. Wird durch Wasser oder Alkohol hydrolysiert. — Nitrat. Gelbliche Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 125° und schmilzt bei 150°.

x-Nitro-[7.8-benzo-chinolin] vom Schmelzpunkt 155° („Nitro-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 155°) $C_{13}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Siehe bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 230°. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (HAID, *M.* **27**, 329). Löst sich in der Kälte in 35 Tln. Benzol. Schwer löslich in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 210—211° (Zers.). Wird durch Wasser oder Alkohol hydrolysiert. — $C_{13}H_8O_2N_2+HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 178°.

5. ***5.6-Benzo-chinolin, [Naphtho-2'.1':2.3-pyridin]*** [1]) („β-Naphthochinolin") $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Naphthylamin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 438; BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **24**, 2643) oder Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 708) auf 150—160°. Aus 1-Brom-naphthylamin-(2) oder 1-Nitro-naphthylamin-(2) und Glycerin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* **20**, 3155). Entsteht auch beim Erhitzen von 5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2) auf 190—200° (SEITZ, *B.* **22**, 263) oder bei der Destillation von 5.6-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4) oberhalb 300° (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1240). — Blättchen (aus Wasser oder Petroläther). F: 93,5° (KN.; L., SCH.), 94° (CLAUS, BESSELER, *J. pr.* [2] **57**, 49). Kp: 340° (CL., B.); Kp_{721}: 349,5° bis 350° (korr.) (B., M.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (SK., C.). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther (SK., C.; SEI.) und Benzol, leicht in verd. Säuren (SK., C.). Dichte und Dispersion der Lösungen in Benzol: PELLINI, LOI, *G.* **32** II, 203. — Färbt sich beim Aufbewahren gelbbraun (SK., C.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (SK., C.). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin (B., M.). Liefert beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinolin und 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] (B., M., *B.* **24**, 2653). Mit Bromwasserstoff und Brom in Chloroform erhält man ein bromwasserstoffsaures Dibromid, das beim Erhitzen auf 190° bis 200° im Rohr 3-Brom-5.6-benzo-chinolin gibt (CL., B., *J. pr.* [2] **57**, 60). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entstehen 3'-Nitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] (S. 465) (CL., B.; HEPNER, *M.* **27**, 1045) und x'.x'-Dinitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] (S. 466) (H.). Die alkoh. Lösung gibt mit Kupferacetat Grünfärbung und eine Fällung von grünen Prismen; mit Silbernitrat entsteht ein krystallinischer Niederschlag (SK., C.). — Eisenchlorid färbt die alkoh.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Lösung braun (Sk., C.). — $C_{13}H_9N + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Sk., C.; L., Sch.). — $C_{13}H_9N + HCl + ClI$. Hellgelbe Nadeln. F: ca. 148° (Dittmar, *B.* **18**, 1616). — $C_{13}H_9N + H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 90° (Marckwald, Dettmer, *B.* **35**, 297). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $2C_{13}H_9N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle (Sk., C.). — $2C_{13}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Salzsäure (L., Sch.; Sei.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 251—252° (unkorr.) (Sk., C.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{13}ON = C_{13}H_9N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5.6-Benzo-chinolin und Methyljodid (Skraup, Cobenzl, *M.* **4**, 441; Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 50). — Das Jodid liefert mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder mit Quecksilberoxyd 1-Methyl-5.6-benzo-chinolon-(2) (Cl., B.). Einw. von Alkalien oder Silberoxyd auf die Salze: Cl., B. — Chlorid $C_{14}H_{12}N\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser oder Alkohol + Äther). Schmilzt krystallwasserhaltig unscharf bei 138—140°, krystallwasserfrei bei 236° (Cl., B.). — Jodid $C_{14}H_{12}N\cdot I + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 186° (Zers.) (Cl., B.), 200—205° (Zers.) (Sk., C.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Cl., B.). Fluoresciert in Wasser mit blauer Farbe (Sk., C.). — Dichromat $(C_{14}H_{12}N)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 232° (Zers.) (Cl., B.).

Hydroxyäthylat $C_{15}H_{15}ON = C_{13}H_9N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 5.6-Benzo-chinolin und Äthylbromid bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 95° (Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 52). — Das Jodid liefert beim Kochen mit Chinaldin-jodäthylat in alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3494) (Agfa, D.R.P. 158349; *Frdl.* **8**, 540; *C.* **1905** I, 707; vgl. Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 579; M., Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 185). — Bromid $C_{15}H_{14}N\cdot Br$. Nadeln (aus Amylalkohol). F: 238°. Krystallisiert aus Alkohol bezw. Methanol in gelben, Alkohol bezw. Methanol enthaltenden Krystallen, die an der Luft verwittern (Cl., B.). — Jodid. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.) (Cl., B.). — Dichromat $(C_{15}H_{14}N)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 212° (Zers.) (Cl., B.).

N — CH= — N·C_2H_5
C_2H_5 I

Hydroxybenzylat $C_{20}H_{17}ON = C_{13}H_9N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Kochen von 5.6-Benzo-chinolin mit Benzylchlorid (Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 53). — Chlorid $C_{20}H_{16}N\cdot Cl + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 196°. — Dichromat $(C_{20}H_{16}N)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Gelbes Pulver (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 200° (Zers.).

2-Chlor-5.6-benzo-chinolin („α-Chlor-β-naphthochinolin") $C_{13}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5.6-benzo-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid auf 180° (O. Fischer, *B.* **32**, 1307). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N ·Cl

3-Brom-5.6-benzo-chinolin („β-Brom-β-naphthochinolin") $C_{13}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von bromwasserstoffsaurem 5.6-Benzo-chinolin-dibromid auf 190—200° (Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 60). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entstehen 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) und 5-Brom-pyridin-carbonsäure-(3).

·Br
N

Hydroxymethylat $C_{14}H_{12}ONBr = C_{13}H_8BrN(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Brom-5.6-benzo-chinolin und Methyljodid (Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 62). — Chlorid $C_{14}H_{11}BrN\cdot Cl$. Krystallinische Masse. F: 237°. — Jodid $C_{14}H_{11}BrN\cdot I + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3′-Nitro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin] („Nitro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Armit, Robinson, *Soc.* **127** [1925], 1608. — *B.* Bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) mit oder ohne Schwefelsäure auf 5.6-Benzo-chinolin unter Eiskühlung (Claus, Besseler, *J. pr.* [2] **57**, 63; Hepner, *M.* **27**, 1053). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (Cl., B.), 173° (H.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Chinolinsäure und Nicotinsäure (Cl., B.). Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 3′-Amino-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin] (Cl., B.; vgl. A., R.).

$O_2N\cdot$
N

Hydroxymethylat $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von 3'-Nitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (CLAUS, BESSELER, *J. pr.* [2] 57, 64). — Chlorid $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol). F: 218°. — Jodid $C_{14}H_{11}O_2N_2 \cdot I + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.).

x'.x'-Dinitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] („Dinitro-β-naphthochinolin") $C_{13}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_7N$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 5.6-Benzo-chinolin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure auf 70—80° (HEPNER, *M.* 27, 1050). — Mikroskopische Nadeln. F: 249°. Schwer löslich in verd. Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol. Leicht löslich in heißen konzentrierten Säuren, schwer in verd. Säuren, fast unlöslich in verd. Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure x'.x'-Diamino-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] (F: 249°). — $C_{13}H_7O_4N_3 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 249° unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Wird durch Wasser hydrolysiert.

6. ***2.3;4.5-Dibenzo-pyridin, Phenanthridin*** $C_{13}H_9N$. Bezifferung der vom Namen „Phenanthridin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten der Dämpfe von Benzalanilin (PICTET, ANKERSMIT, *B.* 22, 3340; *A.* 266, 146) oder Benzylanilin (PI., GONSET, *C.* 1897 I, 414) durch ein mit Bimsstein gefülltes, hellrot glühendes, eisernes Rohr (vgl. a. H. MEYER, HOFMANN, *M.* 37 [1916], 698; PYL, *B.* 60 [1927], 287). Aus 2-Formamino-diphenyl (PI., HUBERT, *B.* 29, 1183) oder o-Phenyl-benzaldoxim (PI., G.) beim Erhitzen mit 3—5 Tln. Zinkchlorid auf 250—300°. Phenanthridin entsteht auch bei der Destillation von Phenanthridon über Zinkstaub (PI., A., *A.* 266, 145; GRAEBE, WANDER, *A.* 276, 250) oder von N-Methyl-carbazol durch ein glühendes Rohr (PI., *B.* 38, 1950). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmeckt brennend pfefferartig; die Dämpfe reizen zum Niesen (PI., A.). F: 104° (PI., A.). Siedet oberhalb 360° (PI., A.). Ist mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig (PI., A.). 1 Tl. löst sich in ca. 3500 Tln. kaltem Wasser; die Lösung fluoresciert schwach blau (PI., A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (PI., A.). — Liefert beim Kochen mit Chlorkalk und Kobaltnitrat-Lösung Phenanthridon (PI., PATRY, *B.* 26, 1964). Ist gegen Chromsäure in Eisessig und gegen verd. Salpetersäure beständig und wird von alkal. Permanganat-Lösung nur sehr schwer angegriffen (PI., A., *A.* 266, 149). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 9.10-Dihydro-phenanthridin (PI., A.). — Salze: PI., A., *B.* 22, 3341. Die Salze mit farblosen Säuren sind farblos (PI., H., *B.* 29, 1184 Anm.) und werden durch viel Wasser leicht hydrolysiert; die verd. wäßrigen Lösungen fluorescieren blau (PI., A., *A.* 266, 149). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt nicht beim Erhitzen auf 230° (PI., A., *A.* 266, 147). Leicht löslich in Wasser. Die blaue Fluorescenz der verdünnten wäßrigen Lösung verwandelt sich bei zunehmender Konzentration in eine grüne, die schließlich ganz verschwindet. — Dichromat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Chloroaurat. Nadeln (aus Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_9N + HCl + HgCl_2$. Prismen oder Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 197° (korr.) (PI., A., *A.* 266, 147). — $2C_{13}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ist bei 225° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Ist bei 220° noch nicht geschmolzen.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{13}ON = C_{13}H_9N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Phenanthridin mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (PICTET, ANKERSMIT, *A.* 266, 149). — Das Jodid liefert mit Natronlauge 10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin (PI., A.; vgl. PI., PATRY, *B.* 35, 2535; TINKLER, *Soc.* 89, 859). Die alkoh. Lösung des Jodids gibt mit Kaliumcyanid-Lösung 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-phenanthridin (T., *Soc.* 89, 861). — Jodid. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 202° (PI., A.). Absorptionsspektrum: T. — $2C_{14}H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag (PI., A.).

Hydroxyäthylat $C_{15}H_{15}ON = C_{13}H_9N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{14}N \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthridin mit Äthyljodid auf 100° (PICTET, PATRY, *B.* 26, 1967). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Liefert beim Behandeln mit Natronlauge 10-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin.

9-Chlor-phenanthridin $C_{13}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthridon beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 190° (GRAEBE, WANDER, *A.* 276, 250). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man Phenanthridon und wenig Phenanthridin.

2. Stammkerne $C_{14}H_{11}N$.

1. ***2-β-Naphthyl-pyrrol*** $C_{14}H_{11}N = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. *B.* Beim Durchleiten von N-β-Naphthyl-pyrrol-Dampf durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr (Pictet, *B.* **37**, 2796). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettblau.

2. ***2-Phenyl-indol, α-Phenyl-indol*** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2'-Nitro-desoxybenzoin mit Zinkstaub und Ammoniak bei Zimmertemperatur (Pictet, *B.* **19**, 1064; List, *B.* **26**, 2452). Beim Kochen von ω-Brom-acetophenon mit Anilin (Möhlau, *B.* **14**, 173; **15**, 2480; vgl. E. Fischer, Schmitt, *B.* **21**, 1071) oder mit Methylanilin (Culmann, *B.* **21**, 2595). Neben 1-Methyl-phenanthridin beim Erhitzen von Benzal-o-toluidin auf Rotglut (P., *B.* **19**, 1065; P., Ehrlich, *A.* **266**, 160; vgl. Étard, *C. r.* **95**, 731). Aus Phenacylanilin beim Kochen mit Anilin (M., *B.* **15**, 2485; Bischler, *B.* **25**, 2868), beim Aufbewahren über Schwefelsäure, schneller beim Erhitzen über 100° oder beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Phosphorpentachlorid auf 100° (M., *B.* **18**, 165). Aus Phenacyl-o-toluidin beim Kochen mit Anilin (Bi., *B.* **25**, 2869). Beim Erhitzen von Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon (E. F., Sch., *B.* **21**, 1072) oder von Acetophenon-phenylhydrazon (E. F., *A.* **236**, 133; Höchster Farbw., D.R.P. 38784; *Frdl.* **1**, 153) mit Zinkchlorid auf 180—185° bzw. 170—180°. Beim Erhitzen von 3-Phenyl-indol mit Zinkchlorid auf 170° (E. F., Sch., *B.* **21**, 1812). Durch Reduktion von 1-Oxy-2-phenyl-indol mit Zinkstaub in siedendem Eisessig oder mit Jodwasserstoffsäure in siedendem Eisessig (E. F., Hütz, *B.* **28**, 587). — Blättchen (aus Ligroin, Alkohol, Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). Riecht indolähnlich (P.). Färbt sich an der Luft allmählich grünlich (E. F., *A.* **236**, 134). F: 186° (unkorr.) (E. F., Sch., *B.* **21**, 1072; E. F., *A.* **236**, 133), 186° (Bi.), 187° (Pi.). Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360° (Pi.; M., *B.* **15**, 2482); Kp_{10}: ca. 250° (Bi). Sublimiert leicht (Pi.; M., *B.* **15**, 2486). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (Pi.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (Pi.) und heißem Schwefelkohlenstoff (Bi.), schwer löslich in heißem Wasser (Pi.). Bei 14° löst sich 1 Tl. in 38 Tln. 94%igem Alkohol und in 47,8 Tln. Benzol (Bi.). Unlöslich in verd. Mineralsäuren, unverändert löslich in konz. Mineralsäuren (Pi.; M., *B.* **15**, 2486). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig Benzoesäure (M., *B.* **15**, 2487; vgl. E. F., *A.* **236**, 134). Wird durch Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (E. F., Sch., *B.* **21**, 1075) sowie durch Zinn und Salzsäure (Pi., *B.* **19**, 1065) zu 2-Phenyl-indolin reduziert. Bleibt bei der Einw. von geschmolzenem Alkali unverändert (Pi.; M., *B.* **15**, 2483). Liefert bei Behandlung mit Brom in Chloroform, zuletzt in der Wärme, 2.3.5.7.x.x-Hexabrom-2-phenyl-indolin (Brunck, *A.* **272**, 206). Reagiert mit Natriumnitrit in Eisessig unter Bildung von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (Syst. No. 3188) (M., *B.* **15**, 2486; E. F., *A.* **236**, 134; E. F., Sch., *B.* **21**, 1073). Wird bei längerem Erhitzen mit Methyljodid im Autoklaven auf 120° in 1.2.3-Trimethyl-3-phenyl-indoleniniumjodid übergeführt (Plancher, *G.* **28** II, 395; *R. A. L.* [5] **9** I, 115, 119). Beim Kochen mit Nitrosobenzol in alkoh. Kalilauge erhält man 3-Phenylimino-2-phenyl-indolenin (Angeli, Morelli, *R. A. L.* [5] **17** I, 701). 2-Phenyl-indol liefert mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad 3-Benzal-2-phenyl-indolenin (E. F., Sch., *B.* **21**, 1074). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung 3-Phenylhydrazono-2-phenyl-indolenin (Syst. No. 3188) (Pl., Soncini, *G.* **32** II, 462). Beim Erwärmen mit Diazoniumsalzen in angesäuerter alkoholischer Lösung erhält man Azofarbstoffe (M., *B.* **15**, 2486). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure rot (Pi.). Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blauviolett (Pi.; Bi.). Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid entsteht eine blaugrüne Färbung (M., *B.* **15**, 2486). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 127245; *C.* **1902** I, 154; *Frdl.* **6**, 237. — Chloroplatinat. Rote Nadeln. Wird durch Alkohol oder Wasser sofort zersetzt (Pi., *B.* **19**, 1065). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 127° (M., *B.* **15**, 2487; Bi., *B.* **25**, 2870; vgl. Pi., *B.* **19**, 1065). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M.). Wird durch Wasser hydrolysiert (M.).

1-Methyl-2-phenyl-indol $C_{15}H_{13}N = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Methylphenacylanilin mit Zinkchlorid auf 180° (Staedel, *B.* **21**, 2197; Culmann, *B.* **21**, 2596). Aus Acetophenon-methylphenylhydrazon beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 130° (Degen, *A.* **236**, 155; Höchster Farbw., D.R.P. 38784; *Frdl.* **1**, 153). Beim Erhitzen von 1-Methyl-3-phenyl-indol mit Zinkchlorid auf 220° (Ince, *A.* **253**, 39). Beim Erhitzen von 1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-indol mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (Kohlrausch, *A.* **253**, 22). — Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin). F: 100—101° (D.), 101° (I.; C.),

101—102° (St.). Ist unzersetzt destillierbar (D.; St.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (D.). Löslich in Benzol, Äther, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Ligroin (D.). Ziemlich leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure; scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder ab (D.). — Verhalten beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol: St. — Färbt in alkoh. Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan dunkelrot (St.). Die Lösung in konz. Salzsäure färbt einen Fichtenspan rotviolett; die Färbung wird nach einiger Zeit bläulich (D.). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239. — Pikrat. Rote Nadeln (St.).

1-Äthyl-2-phenyl-indol $C_{16}H_{15}N = C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N(C_2H_5)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Acetophenon mit Äthylphenylhydrazin auf dem Wasserbad und Erhitzen des erhaltenen (nicht näher beschriebenen) Acetophenon-äthylphenylhydrazons mit Zinkchlorid auf 130° (Bayer & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

1.2-Diphenyl-indol $C_{20}H_{15}N = C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N(C_6H_5)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Acetophenon-diphenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 170—180° (Pfülf, *A.* **239**, 223). — Gelbes Öl. Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan tief blauviolett. Gibt kein Pikrat.

1-Oxy-2-phenyl-indol bezw. 2-Phenyl-indolenin-1-oxyd $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N(OH)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}{\overset{CH_2}{\underset{N(:O)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf α-Benzoinoxim oder auf Benzoin-methyläther-oxim (E. Fischer, Hütz, *B.* **28**, 586, 587; vgl. E. F., *B.* **29**, 2062; Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **13** I, 256; **15** II, 762). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 175° (E. F., H.); F: 170,5—171° (Wren, *Soc.* **95**, 1590). Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (E. F., H.; W.). Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung unverändert wieder ab (E. F., H.). Leicht löslich in verd. Natronlauge; die Lösung gibt auf Säurezusatz 1-Oxy-2-phenyl-indol zurück; sie färbt sich beim Aufbewahren an der Luft grün und scheidet braune Flocken ab (E. F., H.). — 1-Oxy-2-phenyl-indol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung unter Kühlung 2-Nitroso-benzoesäure und N-Benzoyl-anthranilsäure (E. F., *B.* **29**, 2063). Wird durch Zinkstaub in siedendem Eisessig, ebenso beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu 2-Phenyl-indol reduziert (E. F., H.). Bei der Einw. von Isoamylnitrit in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung erhält man 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd (Syst. No. 3188) (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **13** I, 256; **15** II, 762). — 1-Oxy-2-phenyl-indol färbt in wäßrig-alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan je nach der Konzentration rotviolett bis blauviolett (E. F., H.).

1-Benzoyloxy-2-phenyl-indol $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-2-phenyl-indol und Benzoylchlorid in Pyridin (Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **15** II, 762). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Färbt sich an der Luft rot.

5-Chlor-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln von 4-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Acetophenon in Natriumacetat-Lösung und Erhitzen des erhaltenen (nicht näher beschriebenen) Acetophenon-[4-chlor-phenylhydrazons] mit Zinkchlorid auf 180° (Bayer & Co., D.R.P. 127245; *C.* **1902** I, 154; *Frdl.* **6**, 238). — Krystalle (aus Aceton + Ligroin oder Chloroform + Ligroin). F: 196°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

[Formel: Cl an Benzolring; CH; NH; $C\cdot C_6H_5$]

1-Methyl-5-chlor-2-phenyl-indol $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_3Cl{<}{\overset{CH}{\underset{N(CH_3)}{}}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Überführen von Acetophenon in sein Methyl-[4-chlor-phenyl]-hydrazon und Erhitzen der nicht näher beschriebenen Verbindung mit Zinkchlorid auf 130° (Bayer & Co., D.R.P. 128660; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 239). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 109°.

4 (oder 6)-Chlor-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}NCl$, Formel I oder II. *B.* Durch Kochen von Phenacyl-o-toluidin oder von N-Phenacyl-3-chlor-anilin mit 3-Chlor-anilin (Bischler, *B.* **25**, 2876). — Blättchen (aus Benzol). F: 181—182°. 1 Tl. löst sich bei 14° in 57,5 Tln. 94%igem Alkohol und in 97,6 Tln. Benzol. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Eisessig in der Wärme, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in Eisessig mit Kaliumnitrit 4 (oder 6)-Chlor-3-oximino-2-phenyl-indolenin (Syst. No. 3188). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettblau. — Pikrat $C_{14}H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 127°. In der Kälte schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[Formel I: Cl; CH; NH; $C\cdot C_6H_5$ — Formel II: Cl; CH; NH; $C\cdot C_6H_5$]

2-[4-Chlor-phenyl]-indol $C_{14}H_{10}NCl = C_6H_4<{CH \atop NH}>C \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-ω-brom-acetophenon mit Anilin (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 66). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201—202°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2-[4-Brom-phenyl]-indol $C_{14}H_{10}NBr = C_6H_4<{CH \atop NH}>C \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Kochen von 4.ω-Dibrom-acetophenon mit Anilin (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 67). — Blättchen. F: 208° bis 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3-Nitroso-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{C(NO) \atop NH}>C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2-phenyl-indolenin $C_6H_4<{C(:N \cdot OH) \atop N}>C \cdot C_6H_5$, Syst. No. 3188.

1-Oxy-3-nitroso-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{C(NO) \atop N(OH)}>C \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd $C_6H_4<{C(:N \cdot OH) \atop N(:O)}>C \cdot C_6H_5$, Syst. No. 3188.

3-Nitro-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{C(NO_2) \atop NH}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 3-Nitroso-2-phenyl-indol (Syst. No. 3188) mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig, mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad oder am besten mit Chromsäure in siedendem Eisessig (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 275). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 238—239°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung N-Benzoyl-anthranilsäure. Liefert mit überschüssiger Salpetersäure in Eisessig 3.5(?)-Dinitro-2-phenyl-indol (s. u.).

1-Äthyl-3-nitro-2-phenyl-indol $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{C(NO_2) \atop N(C_2H_5)}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-2-phenyl-indol mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 279). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (ANGELI, ANGELICO). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung 1-Äthyl-3-amino-2-phenyl-indol (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 148; *G.* **36** II, 60).

3.5(?)-Dinitro-2-phenyl-indol $C_{14}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitroso-2-phenyl-indol (Syst. No. 3188) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig oder besser aus 3-Nitro-2-phenyl-indol und überschüssiger Salpetersäure in Eisessig (ANGELI, ANGELICO *G.* **30** II, 279). — Gelbe Schuppen (aus absol. Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°.

(?)O_2N · [Benzolring] — $C \cdot NO_2$; NH — $C \cdot C_6H_5$

1-Äthyl-3.5(?)-dinitro-2-phenyl-indol $C_{16}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{14}H_8N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5(?)-Dinitro-2-phenyl-indol mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 280). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3′ oder 5.5′(?)-Dinitro-1.1′-diäthyl-2.2′-diphenyl-[5.5′ (?) oder 3.3′-azoxyindol] (Syst. No. 3450). Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung: ANGELI, ANGELICO.

3. ***3-Phenyl-indol, β-Phenyl-indol*** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4<{C(C_6H_5) \atop NH}>CH$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1073, 1811) oder mit konz. Oxalsäure-Lösung (HENLE, *B.* **38**, 1365). — Blättchen (aus Ligroin). F: 88—89° (E. F., SCH., *B.* **21**, 1811). Im Vakuum unzersetzt destillierbar; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt geringe Zersetzung ein (E. F., SCH., *B.* **21**, 1811). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser (E. F., SCH., *B.* **21**, 1811). — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170° in 2-Phenyl-indol über (E. F., SCH., *B.* **21**, 1812). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure das N-Nitrosoderivat (S. 470) (INCE, *A.* **253**, 37). — Färbt einen mit kalter konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan gelb; die Färbung geht später in Blauviolett über (E. F., SCH., *B.* **21**, 1811). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 107° (E. F., SCH., *B.* **21**, 1811), 105° (I.). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und Alkohol, sehr schwer in Ligroin (I.).

1-Methyl-3-phenyl-indol $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<{C(C_6H_5) \atop N(CH_3)}>CH$. *B.* Durch Umsetzen von Phenylacetaldehyd mit α-Methyl-α-phenyl-hydrazin unter Kühlung und Behandeln des erhaltenen Hydrazons mit alkoh. Salzsäure (INCE, *A.* **253**, 38). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64—65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Petroläther. — Zersetzt sich beim Destillieren teilweise. Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 210° in 1-Methyl-2-phenyl-indol über. — Färbt in alkoh. Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rotviolett. — Pikrat. Dunkelbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90°.

1-Nitroso-3-phenyl-indol $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<{C(C_6H_5) \atop N(NO)}>CH$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Natriumnitrit auf 3-Phenyl-indol in verd. Essigsäure (INCE, *A.* **253**, **37**). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 60—61°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther. Unlöslich in Natronlauge.

4. ***2-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-9.10-dihydro-acridin mit Chromschwefelsäure (KAHN, *A.* **279**, 275). Beim Erhitzen von 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit Zinkstaub (C. ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 265). Beim Erhitzen von 2-Methyl-acridon mit Zinkstaub (K., *A.* **279**, 273). Bei der Destillation von 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benztriazol-carbonsäure-(5) mit Calciumoxyd (DELÉTRA, F. ULLMANN, *C.* **1904** I, 1570; F. U., *A.* **332**, 91). — Hellgelbe, schwach aromatisch riechende Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). Reizt die Schleimhäute und die Epidermis (K.; C. U.). F: 132,5° (F. U.), 134° (korr.) (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Ligroin, schwer in heißem Wasser (C. U.). Die wäßr. Lösung fluoresciert blaugrün (C. U.), die alkoh. Lösung blau (K.); die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün, die gelbe Lösung in Salzsäure schwach grün (C. U.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung 2-Methyl-9.10-dihydro-acridin und geringe Mengen eines in Alkohol unlöslichen Produkts (K.). — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelb (K.). Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser teilweise. — $2C_{14}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Säulen (aus Wasser) (K.). Schwer löslich in heißem Wasser.

5. ***4-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Glühen von 4-Methyl-acridon mit Zinkstaub (LOCHER, *A.* **279**, 279). — Nadeln (aus Alkohol). Reizt die Schleimhäute und die Epidermis stark. F: 88°. Ist unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in heißem Eisessig Acridon, Diacridonyl-(10.10') und andere Produkte. — Dichromat. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

6. ***9-Methyl-acridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* 9-Methyl-acridin bezw. seine Verbindung mit 1 Mol Diphenylamin erhält man beim Erhitzen von Diphenylamin mit Zinkchlorid und Eisessig auf 220° (FISCHER, RUDOLPH, *B.* **15**, 1505; BESTHORN, F., *B.* **16**, 74; BERNTHSEN, *A.* **224**, 34; DECKER, *B.* **38**, 2502; BLUM, *B.* **62** [1929], 884, 891). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Diphenylamin-hydrochlorid mit Acetonitril auf ca. 200° (BER., *A.* **192**, 29; **223**, 34). — Krystalle (aus Alkohol). Tetragonal (BER., OSANN, *B.* **19**, **427**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 817). F: 114° (BER., *A.* **224**, 35), 115° (D.), 117—118° (KOENIGS, *B.* **32**, 3608). Krystallösungsmittelhaltige Krystalle erhält man aus Methanol (F: 96°) und aus absol. Alkohol (F: 98°), sie geben das Krystallösungsmittel beim Aufbewahren an der Luft ab (D.). Kp_{740}: 359—360° (D.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (KOE.). — Liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad Chinolin-tricarbonsäure-(2.3.4) (BER., *A.* **224**, 37; BER., BENDER, *B.* **16**, 1808). Bei der Oxydation mit siedender Salpetersäure (D: 1,33) erhält man x.x.x-Trinitro-acridin-carbonsäure-(9) (BER., *A.* **224**, 40). 9-Methyl-acridin reagiert mit Chlor, Brom oder Jod in Chloroform unter Bildung additioneller Verbindungen (s. u.) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **85**, 1201). Gibt beim Kochen mit Formaldehyd in verd. Alkohol hauptsächlich 9-[β-Oxy-äthyl]-acridin und geringere Mengen 9-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-acridin (KOE., *B.* **32**, 3608). Kondensiert sich beim Erwärmen mit Chloral in Benzol auf dem Wasserbad zu 9-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-acridin (BER., MUHLERT, *B.* **20**, 1543), mit Benzaldehyd beim Erwärmen auf 100° zu 9-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-acridin, mit 3-Nitro-benzaldehyd bei 100° zu 9-[3-Nitro-styryl]-acridin (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2840, 2841). Beim Erwärmen von 9-Methyl-acridin mit Methylmagnesiumjodid, Äthylmagnesiumjodid oder Isobutylmagnesiumjodid in Äther + Anisol oder Äther + Phenetol erhält man Verbindungen von 2 Mol 9-Methyl-acridin mit 3 Mol Alkylmagnesiumjodid (S. 471) (SE., AU., CLARKE, *Soc.* **87**, 1470, 1472). — $C_{14}H_{11}N + 2Cl$. Hellgelber Niederschlag. F: ca. 280° (Zers.) (SE., AU). Sehr stark verd. Lösungen fluorescieren. — $C_{14}H_{11}N + 2Br$. Rote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 261° (SE., AU.). Sehr schwer löslich in Chloroform, löslich in Eisessig. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig. — $C_{14}H_{11}N + 2I$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt zwischen 180° und 210° (SE., AU.). Die Lösung in Eisessig fluoresciert in der Kälte stark blaugrün, in der Wärme stark braunrot. — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Gelbe Blättchen (BEST., F.). Schwer löslich in Alkohol (KOE.). Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert blaugrün (BEST., F.). — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (KOE.). — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (BER., *A.* **192**, **29**). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 220° (D.). Schwer löslich. — Tartrat.

Schwefelgelbe Nadeln (Koe.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Verbindung mit Diphenylamin $C_{14}H_{11}N + C_{12}H_{11}N$. Gelbe Tafeln (aus Ligroin oder 80%igem Alkohol). F: 92—94° (Best., F.; vgl. Bl., B. 62, 884, 891), 99—100° (Bl.). — Verbindung mit Methylmagnesiumjodid $2C_{14}H_{11}N + 3CH_3 \cdot MgI$. Gelbe Krystalle. Färbt sich beim Trocknen orange (Se., Au., C., Soc. 87, 1472). — Verbindung mit Äthylmagnesiumjodid $2C_{14}H_{11}N + 3C_2H_5 \cdot MgI$. Gelbe Krystalle (Se., Au., C.). — Verbindung mit Isobutylmagnesiumjodid $2C_{14}H_{11}N + 3C_4H_9 \cdot MgI$. Gelbe Krystalle (Se., Au., C.). Färbt sich schnell braun.

9-Methyl-acridin-hydroxymethylat, 9.10-Dimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 9-Methyl-acridin und überschüssigem Methyljodid bei 100° (Bernthsen, A. 224, 36). Beim Behandeln von 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin mit alkoh. Jod-Lösung und Einw. von schwefliger Säure auf das entstandene Perjodid (Freund, Bode, B. 42, 1756). — Das Jodid liefert beim Erhitzen 9-Methyl-acridin (Be.). Beim Behandeln des Jodids mit Natronlauge erhält man ein Gemisch, aus dem sich N-Methyl-acridon isolieren läßt; das Gemisch gibt bei der Destillation hauptsächlich 9-Methyl-acridin und außerdem ein bei 250—251° schmelzendes Produkt (dunkelrote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz; sublimierbar; leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in siedendem Alkohol) (Decker, B. 38, 2503; vgl. auch Hantzsch, Kalb, B. 32, 3124; Be., A. 224, 37). Unter nicht näher festgelegten Bedingungen gibt die verdünnte wäßrige Lösung eines 9.10-Dimethyl-acridiniumsalzes auf Zusatz von Natronlauge eine Verbindung $C_{30}H_{28}ON_4$ (Nadeln. F: 84—88°; verharzt leicht [1]) (D.). — Chlorid $C_{15}H_{14}N \cdot Cl + 3H_2O$. Schmilzt unscharf bei ca. 200° (Kaufmann, Albertini, B. 44 [1911], 2055). — Jodid $C_{15}H_{14}N \cdot I$. Rote bezw. orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 235—245° (Kau., Al.), 263° (Zers.) (Hamer, Soc. 1930, 1002), 273—275° (F., Bo.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol (Be.). — Pikrat $C_{15}H_{14}N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 184° dunkler; F: 199° (D.); verpufft bei 193—194° (Kau., Al.).

7. ***2-Methyl-7.8-benzo-chinolin, 7.8-Benzo-chinaldin*** („α-Naphthochinaldin") $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Paraldehyd und roher Salzsäure auf 100—110° (Doebner, v. Miller, B. 17, 1711). — Chinaldinähnlich riechendes Öl. Siedet oberhalb 300°. — Das Hydrochlorid, das Sulfat und das Nitrat sind in Wasser leicht löslich. Die stark verdünnten wäßrigen Lösungen fluorescieren blau. — $2C_{14}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° teilweise. — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

8. ***2-Methyl-5.6-benzo-chinolin, 5.6-Benzo-chinaldin*** („β-Naphthochinaldin") $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin, Paraldehyd und Salzsäure bei 100—110° (Doebner, v. Miller, B. 17, 1711). Beim Erhitzen von 2-Methyl-5.6-benzochinolin-carbonsäure-(4) mit Calciumhydroxyd (D., Felber, B. 27, 2021). — Nadeln (aus verd. Alkohol), rhombische (Seitz, B. 22, 255) Tafeln (aus Äther). F: 82° (D., v. M.; D., F.). Siedet unzersetzt oberhalb 300° (D., v. M.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D., v. M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 6-Methyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2) und geringe Mengen Phthalsäure (S.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol hauptsächlich 1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-Oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin] und geringe Mengen 1.2.3.4.7.8.9.10-Oktahydro-5.6-benzo-chinaldin (Bamberger, Strasser, B. 24, 2662). Die Nitrierung mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure führt zu zwei x.x-Dinitro-[5.6-benzo-chinaldinen] vom Schmelzpunkt 226—227° und vom Schmelzpunkt 230° (S. 472), einem x.x.x.x-Tetranitro-[5.6-benzo-chinaldin] (S. 472) und einer bei 250° schmelzenden, in Eisessig schwer löslichen Verbindung (S.). Trägt man trocknes 5.6-Benzo-chinaldin-nitrat in konz. Schwefelsäure ein, so erhält man ein bei 205—212° schmelzendes x.x-Dinitro-[5.6-benzo-chinaldin] (S. 472) (S.). 5.6-Benzo-chinaldin kondensiert sich mit 1 Mol Chloral zu 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-5.6-benzo-chinolin (S.). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhält man 2-Phthalidylidenmethyl-5.6-benzo-chinolin (Eibner, Hofmann, B. 37, 3017). — $C_{14}H_{11}N + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure (S.). — $C_{14}H_{11}N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (S.). — $2C_{14}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° teilweise

[1]) König, B. 56 [1923], 1547 erhielt durch Behandeln von 9.10-Dimethyl-acridiniumperchlorat mit Natronlauge 10-Methyl-9-methylen-9.10-dihydro-acridin (Nadeln. F: 93°; leicht löslich in Alkohol und Äther).

(D., v. M.). — $C_{14}H_{11}N + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft blaßrot und verwittert teilweise (S.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (D., v. M.). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 220—221° (Zers.); sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Eisessig (S.).

Hydroxymethylat $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{14}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Benzo-chinaldin mit Methyljodid im Rohr auf 110° (SEITZ, *B.* **22**, 256). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 241—247° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol.

x.x-Dinitro-[5.6-benzo-chinaldin] vom Schmelzpunkt 226—227° $C_{14}H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_{13}H_6(NO_2)_2N$. *B.* Neben einer isomeren, bei 230° schmelzenden Verbindung (s. u.) und anderen Produkten beim Nitrieren von 5.6-Benzo-chinaldin mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (SEITZ, *B.* **22**, 256). — Krystalle (aus Eisessig). F: 226—227°. Löslich in Alkohol.

x.x-Dinitro-[5.6-benzo-chinaldin] vom Schmelzpunkt 230° $C_{14}H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_{13}H_6(NO_2)_2N$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbrote Nadeln. F: 230° (SEITZ, *B.* **22**, 257). Wird beim Aufbewahren an der Luft fast farblos. Unlöslich in Alkohol.

x.x-Dinitro-[5.6-benzo-chinaldin] vom Schmelzpunkt 205—212° $C_{14}H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_{13}H_6(NO_2)_2N$. *B.* Durch Eintragen von trocknem 5.6-Benzo-chinaldin-nitrat in konz. Schwefelsäure (SEITZ, *B.* **22**, 257). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 205—212°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

x.x.x.x-Tetranitro-[5.6-benzo-chinaldin] $C_{14}H_7O_8N_5 = CH_3 \cdot C_{13}H_4(NO_2)_4N$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5.6-Benzo-chinaldin mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (SEITZ, *B.* **22**, 256). — Graubraune Blättchen (aus Eisessig). F: 277°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

9. ***4-Methyl-5.6-benzo-chinolin, 5.6-Benzo-lepidin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-5.6-benzo-chinolin mit Zinkstaub (KNORR, *B.* **17**, 544; vgl. CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 533). In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerer Einw. von β-Naphthylamin und konz. Salzsäure auf ein mit Chlorwasserstoff gesättigtes Gemisch von Methylal und Aceton, zuletzt auf dem Wasserbad (REED, *J. pr.* [2] **35**, 316). — Krystalle. F: 91—92° (K.), ca. 112° (R.). Ist unzersetzt destillierbar (K.). Konz. Lösungen in Säuren fluorescieren grün, verd. Lösungen in Säuren blau (K.). — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in heißer verd. Salzsäure (K.). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton) (R.).

2-Chlor-4-methyl-5.6-benzo-chinolin, 2-Chlor-5.6-benzo-lepidin $C_{14}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 532. — *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-5.6-benzo-lepidin (Syst. No. 3117) mit Phosphoroxychlorid (EPHRAIM, *B.* **25**, 2707). — Krystalle (aus Eisessig). F: 159°; nicht flüchtig mit Wasserdampf (E.).

10. ***1-Methyl-phenanthridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Phenyl-indol beim Durchleiten von Benzal-o-toluidin-Dampf durch ein glühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes eisernes Rohr (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 160). — Schwach riechende Krystalle. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute. F: 70°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau. — Dichromat. Orangerote Nadeln (aus Wasser). — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 196—200°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 196°. — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bis 275° nicht.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (Zers.) (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 162). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther; die verd. Lösungen fluorescieren grün (PI., E.). Gibt mit Natronlauge ein Öl, das sich in Alkohol und Äther mit blauer, in Säuren mit grüner Fluorescenz löst (PI., E.; vgl. PI., PATRY, *B.* **35**, 2534).

11. ***3-Methyl-phenanthridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Durchleiten von Benzal-p-toluidin durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes, eisernes Rohr (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 157). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmeckt brennend, die Dämpfe reizen die Schleimhäute. F: 131°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Die alkoholische und die wäßrige Lösung fluorescieren schwach blau. — Dichromat. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln (aus verd.

Salzsäure). F: 210° (nach vorheriger teilweiser Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 215°. Schwer löslich in Wasser mit grüner Fluorescenz. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185° teilweise; F: 202°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.) (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 159). Die gelbe Lösung in Wasser fluoresciert grün (PI., E.). Einw. von Alkali: PI., E.; vgl. PI., PATRY, *B.* **35**, 2534.

12. ***9-Methyl-phenanthridin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetamino-diphenyl mit Zinkchlorid auf 250° bis 300° (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1184). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Ligroin, schwer in siedendem Wasser. — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 285°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Die wäßr. Lösung fluoresciert blau. — Dichromat. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bis 270° nicht. — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163—164° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 247°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_{14}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Fleischfarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 272°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 233° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

CH_3 · N

Hydroxymethylat $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{14}N \cdot I$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 9-Methyl-phenanthridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1185). Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 246—247° (Zers.). Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind farblos.

3. Stammkerne $C_{15}H_{13}N$.

1. ***α-Phenyl-δ-[γ-pyridyl]-α.γ-butadien*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von γ-Picolin mit Zimtaldehyd und geschmolzenem Zinkchlorid auf 170—180° (PROSKE, *B.* **42**, 1450). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137—138°. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Rotbrauner körniger Niederschlag (aus alkoh. Salzsäure). F: 168—169°.

CH:CH·CH:CH·C_6H_5 ; N

2. ***2-Phenyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2-Phenyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\\NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Chinolin-jodmethylat und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, *B.* **37**, 4668). — Prismen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Schwach basisch. — Wird von Calciumpermanganat zu N-Methyl-N-benzoyl-anthranilsäure oxydiert. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Liefert mit Brom in Chloroform 1-Methyl-x-brom-2-phenyl-chinoliniumbromid.

3. ***1-Phenyl-isochinolin-dihydrid-(3.4), 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\C(C_6H_5):N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-β-phenäthylamin mit Phosphorpentoxyd in Xylol (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1907; PICTET, KAY, *B.* **42**, 1975) oder mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395** [1913], 300, 308; vgl. D., KR., *B.* **42**, 2076). — Prismen (aus Petroläther). F: 73—74° (unkorr.) (P., KAY). Kp_{22}: 194—196° (korr.) (D., KR.); Kp_{718}: 320° (P., KAY). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, fast unlöslich in Wasser (P., KAY). — Wird durch Permanganat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu 1-Phenyl-isochinolin oxydiert (P., KAY). — $C_{15}H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 222—223° (P., KAY), 225° (D., KR., H., B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther (D., KR., H., B.). — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 229—230° (Zers.) (P., KAY), 230—233° (korr.; Zers.) (D., KR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (D., KR.). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol) (P., KAY), Blättchen (aus Chloroform + Äther) (D., KR.). F: 163° (P., KAY), 175° (korr.) (D., KR.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in heißem Wasser (D., KR.).

4. ***1-Phenyl-isochinolin-dihydrid-(1.2), 1-Phenyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\CH(C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$.

2-Methyl-1-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus Isochinolin-jodmethylat und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1760). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—60°. Kp_{30}: 220°. — Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Methyl-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. Löst sich in Säuren mit violetter Farbe. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (Zers.).

5. ***2-Methyl-3-phenyl-indol, α-Methyl-β-phenyl-indol*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\NH\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylbenzylketon-phenylhydrazon mit alkoh. Salzsäure (TRENKLER, *A.* **248**, 111). — Prismen (aus Ligroin). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung eine hellgelbe Masse, die die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion zeigt. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Benzol.

6. ***3-Methyl-2-phenyl-indol, β-Methyl-α-phenyl-indol*** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propiophenon oder α-Anilino-propiophenon mit Anilin (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 74). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92°. Kp_{120}: 280—290°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

7. ***5-Methyl-2-phenyl-indol*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Phenacylanilin oder Phenacyl-p-toluidin mit p-Toluidin (BISCHLER, *B.* **25**, 2874). Beim Schmelzen von Acetophenon-p-tolylhydrazon mit Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 127245; *Frdl.* **6**, 237; *C.* **1902** I, 154). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 213° (BI.; B. & Co.). Kp_{25}: ca. 250° (BI.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (BA.). 1 Tl. löst sich bei 14° in 60 Tln. 94%igem Alkohol oder 60 Tln. Benzol (BI.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, siedendem Benzol, Äther und heißem Eisessig, unlöslich in Ligroin (BI.). — Liefert mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung 3-Nitroso-5-methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3188) (BI.). Gibt eine violette Fichtenspanreaktion (BI.). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (BI.).

[Formel: CH_3-Benzolring, CH, $C\cdot C_6H_5$, NH]

1.5-Dimethyl-2-phenyl-indol $C_{16}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH\\N(CH_3)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen Acetophenon-α-methyl-p-tolylhydrazons mit Zinkchlorid auf 170—180° (BAYER & Co., D. R. P. 128660; *Frdl.* **6**, 239; *C.* **1902** I, 610). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Zeigt eine violette Fichtenspanreaktion.

1-Äthyl-5-methyl-2-phenyl-indol $C_{17}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH\\N(C_2H_5)\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen Acetophenon-α-äthyl-p-tolylhydrazons auf 170—180° (BAYER & Co., D. R. P. 128660; *Frdl.* **6**, 241; *C.* **1902** I, 610). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 72°. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rosa. Gibt eine violette Fichtenspanreaktion.

3-Nitroso-5-methyl-2-phenyl-indol $C_{15}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NO)\\NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 3-Oximino-5-methyl-2-phenyl-indolenin $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$, Syst. No. 3188.

8. ***7-Methyl-2-phenyl-indol*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Phenacyl-o-toluidin, Phenacyl-p-toluidin oder Phenacylanilin mit o-Toluidin (BISCHLER, *B.* **25**, 2870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Kp_{10}: ca. 250°. 1 Tl. löst sich bei 14° in 8,8 Tln. 94%igem Alkohol oder 5,9 Tln. Benzol; leicht löslich in Äther, schwer in siedendem Petroläther. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 3-Nitroso-7-methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3188). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH, $C\cdot C_6H_5$, NH]

3-Nitroso-7-methyl-2-phenyl-indol $C_{15}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NO)\\NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 3-Oximino-7-methyl-2-phenyl-indolenin $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\\N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$, Syst. No. 3188.

9. ***9-Äthyl-acridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin und Propionsäure mit Zinkchlorid auf 220—240° (VOLPI, *G.* **21** II, 229). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—113° (KOENIGS, *B.* **32**, 3609), 116° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser; die Lösungen fluorescieren blau (V.). — Beim Erhitzen im Rohr mit Formaldehyd-Lösung im Wasserbad entsteht 9-[β-Oxy-isopropyl]-acridin (K.). — $C_{15}H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Monoklin (V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 817). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert grün (V.). Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen (V.). — $2C_{15}H_{13}N + H_2SO_4$. Hellgelb. F: 210° (V.). — $C_{15}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 170°. Schwer löslich in Wasser (V.). — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°, ohne zu schmelzen (V.). — Tartrat. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol (K.).

9-Äthyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-äthyl-acridiniumhydroxyd $C_{16}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot C_{13}H_8N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid. *B.* Bei längerem Erhitzen von 9-Äthyl-acridin mit Methyljodid im Wasserbad (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1756). Aus dem aus 10-Methyl-9-äthyl-9.10-dihydro-acridin und Jod in Alkohol erhaltenen Perjodid beim Behandeln mit schwefliger Säure (F., B.). Rote Blättchen. F: 230—235° (Zers.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 10-Methyl-9.9-diäthyl-9.10-dihydro-acridin.

10. ***2.4-Dimethyl-acridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Glühen von 2.4-Dimethyl-acridon mit Zinkstaub (KAUFMANN, *A.* **279**, 286). — F: 71°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol 2.4-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin und eine bei 155—156° schmelzende Verbindung. — Hydrochlorid. Gelb. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°.

9-Chlor-2.4-dimethyl-acridin $C_{15}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erhitzen von 2.4-Dimethyl-acridon mit Phosphorpentachlorid auf 130° (KAUFMANN, *A.* **279**, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. — Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird 2.4-Dimethyl-acridon zurückgebildet. — $2C_{15}H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Schwer löslich in Wasser.

11. ***2.7-Dimethyl-acridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sättigt eine schwefelsaure Lösung von 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin mit nitrosen Gasen bei ca. 10° und trägt die Lösung in siedenden Alkohol ein (HAASE, *B.* **36**, 590). Durch Oxydation von 2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin, das beim Erhitzen von Methylen-di-p-toluidin oder Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit p-Toluidin und p-Toluidin-hydrochlorid auf 200—220° entsteht (ULLMANN, *B.* **36**, 1018). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176° (H.), 171° (korr.) (U.). Ist mit überhitztem Wasserdampf flüchtig (H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Pyridin (H.) und warmem Ligroin (U.). Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (H.) und in Essigsäure (U.). Die Lösungen fluorescieren grünblau (H.; U.). — $2C_{15}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (U.). — $C_{15}H_{13}N + HNO_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert (U.). — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser (U.).

12. ***2.9-Dimethyl-acridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von Phenyl-p-toluidin mit Eisessig und Zinkchlorid auf 220—230° (BONNA, *A.* **239**, 63; vgl. JENSEN, RETHWISCH, *Am. Soc.* **50** [1928], 1146). — Gelbliche Nadeln. F: 90° (J., R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (B.). — $C_{15}H_{13}N + HCl$. Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser (B.). — $C_{15}H_{13}N + HI$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol) (B.). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Krystalle (aus Alkohol) (B.).

13. ***2.4-Dimethyl-7.8-benzo-chinolin*** („α.γ-Dimethyl-α-naphthochinolin") $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des aus Paraldehyd und Aceton durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhaltenen Gemisches mit α-Naphthylamin-hydrochlorid (REED, *J. pr.* [2] **35**, 312). Aus Acetylaceton und α-Naphthylamin beim Erwärmen und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (COMBES, *C. r.* **106**, 1536). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43—44° (unkorr.) (R.), 44° (C.). Kp: 360—362° (C.). Ist mit Wasserdampf ziemlich schwer

flüchtig (R.). Sehr leicht löslich in Äther und siedendem Petroläther, unlöslich in 90%igem Alkohol (R.). — Gibt in Äther mit Brom einen krystallinischen Niederschlag, mit Methyljodid bräunliche Nadeln (R.). Kaliumdichromat färbt die schwefelsaure Lösung rot (R.). — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (C.). Gelbliche, leicht zersetzliche Krystalle (R.). Violette, voluminöse Masse mit Krystallwasser; schmilzt wasserfrei bei 260° (Zers.) (C.). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (unkorr.) (R.).

14. ***2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin*** („α-Äthyl-β-naphthochinolin") $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (Doebner, *B.* **27**, 2022). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°.

15. ***2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin*** („α.γ-Dimethyl-β-naphthochinolin") $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

a) Präparat von Reed. *B.* Beim Kochen des aus Paraldehyd und Aceton durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhaltenen Gemisches mit β-Naphthylamin-hydrochlorid (Reed, *J. pr.* [2] **35**, 299). — Nadeln (aus Äther). F: 126—127° (unkorr.). Kp: oberhalb 300° (Zers.). Ist mit Wasserdampf wenig flüchtig. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in verd. Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat bei 70° 4.6-Dimethyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht ohne äußere Erwärmung 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin-sulfonsäure-(x), beim Erhitzen auf 150—160° 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin-disulfonsäure-(x.x). — $C_{15}H_{13}N + HBr + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{15}H_{13}N + HBr + 4Br$. Rotgelbe mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 207° (unkorr.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Chloroform. Gibt bei längerem Kochen mit 90%igem Alkohol das wasserhaltige Hydrobromid. — $C_{15}H_{13}N + H_2SO_4$. Hellviolette Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{15}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Rötlichgelbe Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 115°. — $C_{15}H_{13}N + HNO_3$. Fleischfarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 181° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2,5H_2O$. Dunkelfleischfarbene Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in siedender konzentrierter Salzsäure, unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) Präparat von Combes. *B.* Beim Erhitzen von Acetylaceton und β-Naphthylamin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 100° (Combes, *C. r.* **106**, 1537). — F: 66—67°. Kp: 380° (Zers.); unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Grünlichgelb. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen.

1.2.4-Trimethyl-5.6-benzo-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_{13}H_7N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{16}N\cdot I$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin und Methyljodid in Chloroform (Reed, *J. pr.* [2] **35**, 303). Bräunliche Nadeln (aus Wasser).

16. ***9-Äthyl-phenanthridin*** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erhitzen von 2-Propionylamino-diphenyl mit 3—4 Tln. Zinkchlorid auf 250—300° (Pictet, Hubert, *B.* **29**, 1186). — Nadeln (aus Ligroin). F: 54—55°. Ist unzersetzt destillierbar. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert schwach blau. — Dichromat. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 149° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 214°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 241—242°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 210° (Zers.).

4. Stammkerne $C_{16}H_{15}N$.

1. ***α-Phenyl-δ-[6-methyl-pyridyl-(2)]-α.γ-butadien*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von α.α'-Lutidin mit 1 Mol Zimtaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 160—170° (Proske, *B.* **42**, 1451). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Braunrote Flocken. F: 170—171°. — $2C_{16}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173—174°. — Pikrat $C_{16}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 214—215°.

2. ***2-Methyl-2-phenyl-chinolin-dihydrid-(1.2), 2-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\langle{CH:CH \atop NH\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5}$.

1.2-Dimethyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4\langle{CH{=}CH \atop N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 2-Methyl-chinolin-jodmethylat und Phenylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1112). — Harzig. Siedet bei ca. 310—330° (teilweise Zers.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170—172°.

3. ***1-Benzyl-isochinolin-dihydrid-(3.4), 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\langle{CH_2{-}CH_2 \atop C(CH_2\cdot C_6H_5):N}$. *B.* Beim Kochen von Phenacetyl-β-phenäthylamin mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1977). — Angenehm riechendes Öl. Erstarrt nicht in Eis-Kochsalz-Mischung. Kp_{12}: 196—197°. Kp: ca. 300° (unter teilweiser Zersetzung). — Gibt mit Permanganat in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad 1-Benzyl-isochinolin. — Chloroplatinat. Gelbes mikrokrystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 197° (Zers.). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

4. ***1-Benzyl-isochinolin-dihydrid-(1.2), 1-Benzyl-1.2-dihydro-isochinolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\langle{CH{=}CH \atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH}$.

2-Methyl-1-benzyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4\langle{CH{=}CH \atop CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Aus Isochinolin-jodmethylat und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1762). — Gelbes Öl. Kp_9: ca. 170—180°. $n_D^{?}$: 1,6276 (F., B., *B.* **42**, 1766). — Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-Methyl-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. — $2C_{17}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rosafarbene mikroskopische Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 150—155°.

5. ***2.3-Dimethyl-3-phenyl-indolenin, α.β-Dimethyl-β-phenyl-indolenin*** bezw. ***3-Methyl-3-phenyl-2-methylen-indolin, β-Methyl-β-phenyl-α-methylen-indolin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4{<}{C(CH_3)(C_6H_5) \atop N}{>}C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4{<}{C(CH_3)(C_6H_5) \atop NH}{>}C:CH_2$.

1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-methylen-indolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4{<}{C(CH_3)(C_6H_5) \atop N(CH_3)}{>}C:CH_2$. *B.* Aus 1.2.3-Trimethyl-3-phenyl-indoleniniumjodid (s. u.), das bei längerem Erhitzen von α-Phenyl-indol mit Methyljodid in Methanol auf 120° entsteht, durch Behandeln mit Alkali (PLANCHER, *G.* **28** II, 395; *R. A. L.* [5] **9** I, 115, 119). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104—105°. Färbt sich schnell rot. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3-Trimethyl-3-phenyl-indolin. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-acetonyliden-indolin (Syst. No. 3188), mit Benzoylchlorid in Kalilauge 1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-phenacal-indolin (Syst. No. 3192).

Salze, 1.2.3-Trimethyl-3-phenyl-indoleniniumsalze $C_{17}H_{18}N\cdot Ac = C_6H_4{<}{C(CH_3)(C_6H_5) \atop N(CH_3)(Ac)}{>}C\cdot CH_3$. — Jodid $C_{17}H_{18}N\cdot I$. *B.* s. o. Prismen oder Würfel (aus Methanol). F: 226—227° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Methanol, schwer in Äther, Essigester und Wasser. Färbt sich an der Luft gelb. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötliches Krystallpulver. F: 223—224° (Zers.).

6. ***3.3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4{<}{C(CH_3)_2 \atop N}{>}C\cdot C_6H_5$.

1.3.3-Trimethyl-2-phenyl-indoleniniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.3.3-trimethyl-2-phenyl-indolin** $C_{17}H_{19}ON = C_6H_4{<}{C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)(OH)}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}{C(CH_3)_2 \atop N(CH_3)}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$. Die Konstitution der Base entspricht der zweiten Formel, die der Salze der ersten Formel. — *B.* Beim Behandeln von (nicht näher beschriebenem) Isobutyrophenonmethylphenylhydrazon mit Zinnchlorür in Alkohol + wenig Salzsäure (D: 1,19) (JENISCH, *M.* **27**, 1224). Aus 1.3.3-Trimethyl-oxindol und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol

(J.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol. — Liefert in salzsaurer Lösung mit Bromwasser ein bei 191° schmelzendes krystallinisches Produkt. — $C_{17}H_{18}N \cdot Cl + FeCl_3$. Gelbgrüne Krystalle. — $2C_{17}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 216—216,5°. — Pikrat $C_{17}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 139—140°.

7. ***3.7-Dimethyl-2-phenyl-indol*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propiophenon mit o-Toluidin (COLLET, *Bl.* [3] 17, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—94°.

C·CH₃ C·C₆H₅ NH CH₃

8. ***9-Propyl-acridin*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin und Buttersäure mit Zinkchlorid auf 220—240° (VOLPI, *G.* 21 II, 232). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 817). — F: 72—75°. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. — $C_{16}H_{15}N + HCl$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. — $C_{16}H_{15}N + H_2SO_4$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 249° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

CH₂·CH₂·CH₃ N

9. ***2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin*** („α-Isopropyl-β-naphthochinolin") $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3264) mit Ätzkalk (DOEBNER, *B.* 27, 2022). — Blättchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 77°. — $C_{16}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Grüngelbe Nadeln.

N ·CH(CH₃)₂

10. ***[Indeno-2'.1':5.6 (oder 1'.2':6.7)-chinolin]-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** [1]. ***1.2.3.4-Tetrahydro-[indeno-2'.1':5.6 (oder 1'.2':6.7)-chinolin]*** [1], ***5(CH₂).6 oder 6.7(CH₂)-Benzylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{16}H_{15}N$, Formel I oder II.

I. CH₂ CH₂ CH₂ NH CH₂   II. CH₂ CH₂ CH₂ NH CH₂

B. Bei der Reduktion von [Indeno-2'.1':5.6(oder 1'.2':6.7)-chinolin] mit Zinn und siedender rauchender Salzsäure (DIELS, STAEHLIN, *B.* 35, 3278). — Nadeln oder Blättchen. F: 143° (korr.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Methanol, unlöslich in kaltem Wasser; die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan rot. Gibt in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid, Dichromat oder Chlorkalk nach vorausgegangener Blau- und Violettfärbung einen braunen Niederschlag. Wird durch ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme sofort oxydiert. Die Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure erst grün, dann rotgelb. — Hydrochlorid. Krystalle. 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 350 Tln., bei 100° in 16 Tln. Wasser. Wird durch Wasser spurenweise hydrolysiert. — Sulfat. Blättchen. — Nitrat. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

1-Anilinoformylderivat $C_{23}H_{20}ON_2 = C_{16}H_{14}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-[indeno-2'.1':5.6 (oder 1'.2':6.7)-chinolin] und Phenylisocyanat in Äther unter Eiskühlung (DIELS, STAEHLIN, *B.* 35, 3280). — Prismen (aus Alkohol). F: 208° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Aceton und Essigester.

1-Nitrosoderivat $C_{16}H_{14}ON_2 = C_{16}H_{14}N \cdot NO$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-[indeno-2'.1':5.6 (oder 1'.2':6.7)-chinolin]-hydrochlorid und Natriumnitrit in sehr verd. Salzsäure (DIELS, STAEHLIN, *B.* 35, 3280). — Hellrote Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.

11. ***2.3-Benzo-carbazol-tetrahydrid-(x.x.x.x), x.x.x.x-Tetrahydro-2.3-benzo-carbazol*** $C_{16}H_{15}N$. Struktur des Skeletts s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2.3-Benzo-carbazol mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 200—220° (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 9). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Phthalsäure. — $C_{16}H_{15}N + HI$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther.

NH

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

12. ***1.2-Benzo-carbazol-tetrahydrid-(5.6.7.8), 5.6.7.8-Tetrahydro-1.2-benzo-carbazol*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des aus α-Naphthylhydrazin und Cyclohexanon in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstandenen Hydrazons mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 64). — Nadeln (aus Ligroin). F: 139—140°. — Beim Destillieren über erhitztes Bleioxyd erhält man 1.2-Benzo-carbazol (B., *A.* **359**, 79).

13. ***3.4-Benzo-carbazol-tetrahydrid-(5.6.7.8), 5.6.7.8-Tetrahydro-3.4-benzo-carbazol*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt β-Naphthylhydrazin mit Cyclohexanon in alkoholisch-essigsaurer Lösung um und kocht das Hydrazon mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* **359**, 64). — Krystalle. F: 152°.

14. ***1(CH₂).8-Benzylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Noraporphin*** $C_{16}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

2-Methyl-1(CH₂).8-benzylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Aporphin $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). GADAMER, *Ar.* **262** [1924], 250 Anm.; E. SCHMIDT, Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 6. Aufl. von J. GADAMER, Bd. II, Abt. 2 [Braunschweig 1923], S. 1838, 1840; AWE, *Ar.* **1932**, 157 haben den Namen „Aporphin" und die in nebenstehender Formel angegebene Bezifferung eingeführt. Stammkörper vieler Alkaloide.

5. Stammkerne $C_{17}H_{17}N$.

1. ***α-Phenyl-δ-[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)]-α.γ-butadien*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von symm. Kollidin mit 1 Mol Zimtaldehyd und Zinkchlorid auf 160—170° (PROSKE, *B.* **42**, 1452). — Fliederartig riechendes rötliches Öl. Kp_{21}: 238—245°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Reagiert schwach basisch. — $C_{17}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Flocken (aus verdünnter alkoholischer Salzsäure). F: 135—136°.

2. ***3.3-Dimethyl-2-benzyl-indolenin, β.β-Dimethyl-α-benzyl-indolenin*** bezw. ***3.3-Dimethyl-2-benzal-indolin, β.β-Dimethyl-α-benzal-indolin*** $C_{17}H_{17}N = C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{NH}>C:CH\cdot C_6H_5$.

1.3.3-Trimethyl-2-benzal-indolin $C_{18}H_{19}N = C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-oxindol und Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol (BRUNNER, *B.* **38**, 1360). — Nadeln (aus Methanol). F: 93°. Kp_{24}: 212° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Petroläther, schwerer in Alkohol und Methanol. — Färbt sich an der Luft erst gelb, dann violett. Entfärbt Permanganat in alkal. Lösung sofort, in schwefelsaurer Lösung erst nach einiger Zeit. Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung entstehen 1.3.3-Trimethyl-oxindol, Benzoesäure und wenig Benzaldehyd. Die salzsaure Lösung gibt beim Erwärmen mit Zinnchlorid-Lösung Blättchen, die bei 186° schmelzen.

Salze, 1.3.3-Trimethyl-2-benzyl-indoleniniumsalze $C_{18}H_{20}N\cdot Ac = C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)(Ac)}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{18}H_{20}N\cdot I$. Blaßgelbe Krystalle (aus schweflige Säure enthaltendem Alkohol). F: 180° (Zers.) (B.). Wird durch Wasser hydrolysiert (B.). Scheidet in alkoh. Lösung an der Luft allmählich goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 150° ab, die beim Behandeln mit schwefliger Säure das Jodid zurückbilden (B.). Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 867, 871. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 188° (B.).

3. ***9-Isobutyl-acridin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin und Isovaleriansäure mit Zinkchlorid auf 200—220° (BERNTHSEN, *A.* **224**, 41). — Schwer krystallisierende Masse. — Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure 9-Isobutyl-9.10-dihydro-acridin. — $C_{17}H_{17}N + HCl$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 191°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Fluoresciert in sehr verd.

Lösung blaugrün. — $C_{17}H_{17}N + H_2CrO_4$. Orangerote mikroskopische Nadeln. F: oberhalb 100° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}N + HNO_3$. Orangegelbe Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 139°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

4. ***1.4.5.8-Tetramethyl-acridin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylidin und p-Xylenol mit Methylenchlorid im Rohr von 270° auf 350° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1932). Beim Erhitzen von Methylen-di-p-xylidin mit p-Xylidin und p-Xylidin-hydrochlorid im Rohr auf 250—270° (S., C.). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 179,5—180,5° (korr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Aceton, Petroläther und Pyridin. Löst sich in Methanol mit blaßblauer Fluorescenz. — $C_{17}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbener Niederschlag.

5. ***2.3.6.7-Tetramethyl-acridin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von asymm. o-Xylidin, asymm. o-Xylenol und Methylenchlorid im Rohr auf 350° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1625). Beim Erhitzen von asymm. o-Xylidin mit 0,5 Mol Methylenjodid bis zum Beginn der Reaktion (S., C.). — Fast farblose Nadeln (aus Toluol). F: 273,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Toluol und Essigester, schwer in Alkohol, Aceton und Petroläther. Fluoresciert in Essigester mit grüner Farbe. — $C_{17}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{17}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag. — Salicylat. Blaßgelbe Nadeln (aus Toluol). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Essigester, schwerer in Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

6. ***2.4.5.7-Tetramethyl-acridin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol asymm. m-Xylidin und 1 Mol Methylenchlorid oder aus äquimolekularen Mengen asymm. m-Xylidin, m-Xylenol und Methylenchlorid oder Methylenjodid beim Erhitzen auf 270—290° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1929, 1931). Beim Erhitzen von Di-[asymm.-m-xylidino]-methan mit asymm. m-Xylidin und dessen Hydrochlorid auf 270—300° (S., C., *Soc.* **91**, 1933). — Nadeln (aus Methanol). F: 122° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Aceton, Benzol und Pyridin. — Fluoresciert in Methanol mit schwach blauer Farbe. — $C_{17}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{17}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig + konz. Salzsäure). — Pikrat $C_{17}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelblichbraune Krystalle (aus Benzol). F: 210—211° (unkorr.).

7. ***2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin*** $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3264) mit Calciumoxyd (DOEBNER, *B.* **27**, 2022). — Nadeln. F: 55°.

8. ***1.2-o-Xylylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Berbin*** $C_{17}H_{17}N$. AWE, *Ar.* **1932**, 158, 161 hat für den Namen „Berbin" die in nebenstehender Formel angegebene Bezifferung eingeführt. Stammkörper vieler Alkaloide.

6. Stammkerne $C_{19}H_{21}N$.

1. ***1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin*** $C_{19}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Methylenjodid (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 285; S., COMPTON, *Soc.* **91**, 1934). Aus Pseudocumidin und Methylenchlorid im Rohr bei 210—240° (S., C.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (korr.). Ist sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Benzin. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. — Liefert mit Chlor in Äther oder mit Brom oder Jod in Chloroform Additionsverbindungen (s. unten), die durch Wasser zersetzt werden (S., AUSTIN, *Soc.* **85**, 1202). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 3.6-Dinitro-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-acridin (S., G.). Beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr bilden sich bronzefarbene, bei 214—215° schmelzende Krystalle (S., G.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid eine Additionsverbindung (S. 481) (S., AU., CLARKE, *Soc.* **87**, 1473). — $C_{19}H_{21}N + 2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin in Äther (S., AU.). Roter Niederschlag. F: 216°. Löslich in Essigester; löslich in Aceton unter Zersetzung. — $2C_{19}H_{21}N + 6Br$. *B.* Bei der Einwirkung

von Bromdampf auf 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin (S., G.) oder durch Umsetzung der Base mit Brom in Chloroform (S., Au.). Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 287° (S., Au.). Gibt beim Kochen mit Aceton die folgende Verbindung. — $2C_{19}H_{21}N + 2Br$. Scharlachfarbene Krystalle; leicht löslich in Eisessig, kaum löslich in Chloroform (S., Au.). — $2C_{19}H_{21}N + 6I$. *B.* Aus 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin und Jod in Chloroform (S., Au.). Braunrote Prismen (aus Aceton). F: ca. 275°. — Verbindung mit Methylmagnesiumjodid $C_{19}H_{21}N + 2CH_3 \cdot MgI$. Dunkelrot (S., Au., Cl.).

Salze: Senier, Goodwin, *Soc.* **81**, 286. — Hydrochlorid. Rote Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Sulfat. Dunkelrote Krystalle. F: oberhalb 285°. — $C_{19}H_{21}N + H_2Cr_2O_7$. Dunkelrote Krystalle. — Nitrit. Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{19}H_{21}N + HNO_3$. Scharlachrote Nadeln. F: 163—164° (Zers.). — $C_{19}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Gelb. — $C_{19}H_{21}N + HgCl_2$. Dunkelrote, gelb schimmernde Nadeln. — $2C_{19}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Scharlachrote Nadeln. Wird durch Wasser oder siedenden Alkohol zersetzt. — Pikrat $C_{19}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Krystalle. F: 200—202°.

3.6-Dinitro-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-acridin $C_{19}H_{19}O_4N_3 =$ $O_2N \cdot C_6(CH_3)_3\langle{}^{CH}_{N}\rangle C_6(CH_3)_3 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin mit konz. Salpetersäure (Senier, Goodwin, *Soc.* **81**, 286). — Gelber Niederschlag. F: 85—87°.

2. ***2-n-Hexyl-5.6-benzo-chinolin*** $C_{19}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-n-Hexyl-5.6-benzo-cinchoninsäure (Syst. No. 3264) mit Calciumoxyd (Doebner, *B.* **27**, 2023). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°.

[Formel: N, $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$]

7. **9-n-Pentadecyl-acridin** $C_{28}H_{39}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin und Palmitinsäure mit Zinkchlorid auf 220—240° (Volpi, *G.* **21** II, 235). — Blättchen (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung der Base fluoresciert blau, die der Salze grün. — $C_{28}H_{39}N + HCl$. Gelb. F: 79°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{28}H_{39}N + H_2SO_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 150—151°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{28}H_{39}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 185°.

[Formel: $CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$, N]

8. **9-n-Heptadecyl-acridin** $C_{30}H_{43}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin und Stearinsäure mit Zinkchlorid auf 180—220° (Volpi, *G.* **22** II, 549). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 69—70°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Verändert sich am Licht. Die verd. Lösungen fluorescieren blau, die der Salze grün. Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert. — $C_{30}H_{43}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{30}H_{43}N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — $2C_{30}H_{43}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190°.

[Formel: $CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$, N]

L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N$.

1. 1.8.9-Äthenyl-carbazol(?), ms-Methyl-carbazoacridin(?)

$C_{14}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Carbazol mit Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid im Rohr auf 150° bis 155° (Bizzarri, *G.* **21** II, 159). Beim Erhitzen von Carbazol mit Acetamid in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 150—160° (B., *G.* **21** II, 352). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 175—178°; zersetzt sich bei höherer Temperatur; unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; mit roter Farbe löslich in Essigsäure und alkoh. Salzsäure (B., *G.* **21** II, 160). — Gibt beim Behandeln mit Zinkpulver in essigsaurer Lösung ein krystallines Hydroderivat vom Schmelzpunkt 206° (B., *G.* **21** II, 161).

[Formel: N, C, CH_3 (?)]

2. Stammkerne $C_{15}H_{11}N$.

1. ***2-Phenyl-chinolin, α-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von ω-[2-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Goldschmidt, *B.* **28**, 986). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und Schwefelsäure unter

[Formel: N, $\cdot C_6H_5$]

Zusatz von Nitrobenzol, Arsensäure oder Pikrinsäure auf 135—145° (GRIMAUX, *C. r.* **96**, 584; MURMANN, *M.* **13**, 59; **25**, 621, 630). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure auf 200—220° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 1665) oder von Cinnamalanilin (Bd. XII, S. 200) mit rauchender Salzsäure auf 200—220° (PEINE, *B.* **17**, 2117). Bei 13-stdg. Erhitzen von Acetophenon mit Formanilid (PICTET, BARBIER, *Bl.* [3] **13**, 26). Bei gelindem Erwärmen von o-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 22) mit Acetophenon in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1835). Aus Chinolin durch Erhitzen mit Brombenzol und Magnesium in Toluol auf 140°, Zusatz eines Körnchens Jod und abermaliges Erhitzen, ferner durch Kochen mit Phenylmagnesiumbromid und Pyridin in Äther (ODDO, *R. A. L.* [5] **16** I, 543; *G.* **37** I, 574). Aus 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (JUST, *B.* **18**, 2634; **19**, 1466; D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 202) oder in geringer Menge aus 2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1908) durch Destillation mit Zinkstaub. Bei der Destillation von 6-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3141) mit Zinkstaub (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, *M.* **9**, 151). Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) durch Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder in besserer Ausbeute durch Erhitzen mit Natronkalk über 360° (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 294) oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 298). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.8) (Syst. No. 3297) mit Natronkalk (DOE., FETTBACK, *A.* **281**, 4). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83° (DOE., v. M., *B.* **16**, 1665), 84° (PF.), 86° (KNORR, *A.* **245**, 379). E: 80—81° (MURMANN, *C.* **1904** II, 454). Kp: 363° (korr.) (MU.); Kp_{187}: 310° (KN.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59; MU.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in Wasser (DOE., v. M., *B.* **16**, 1665); leicht löslich in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Aceton, sehr schwer in Petroläther und kaltem Alkohol (MU.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure N-Benzoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 340) (DOE., v. M., *B.* **19**, 1196). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure bildet sich 1.2.3.4-Tetrahydro-2-phenyl-chinolin (S. 450) (DOE., v. M., *B.* **19**, 1198). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Salzsäure). F: ca. 204° (KN.). — $C_{15}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. F: ca. 160° (KN.). — $C_{15}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen (DOE., v. M., *B.* **16**, 1666). F: ca. 145—150° (KN.). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 210° (KN.). Schwer löslich in warmem Wasser (DOE., v. M., *B.* **16**, 1666). — Pikrat $C_{15}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (DOE., v. M., *B.* **19**, 1197). F: 187—188° (KN.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 2-Phenyl-chinolin und Methyljodid auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1198). — Jodid $C_{16}H_{14}N\cdot I$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

Hydroxyäthylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und Salzsäure auf 180—200° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1199). — Chlorid $C_{17}H_{16}N\cdot Cl$. Nadeln mit 2 H_2O (aus Alkohol-Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. Gelbe Prismen. F: 195°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{17}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 227—234°.

4-Chlor-2-phenyl-chinolin $C_{15}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130—140° (KNORR, FERTIG, *B.* **30**, 938). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63—64°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser.

Cl · N · C_6H_5

x-Brom-2-phenyl-chinolin [1]) $C_{15}H_{10}BrN$. *B.* Beim Schmelzen von 1-Methyl-x-brom-2-phenyl-chinoliniumbromid (FREUND, *B.* **37**, 4671). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

1-Methyl-x-brom-2-phenyl-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{14}ONBr = C_{15}H_{10}BrN(CH_3)\cdot OH$. — Bromid $C_{16}H_{13}BrN\cdot Br$. *B.* Aus 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin und Brom in Chloroform (FREUND, *B.* **37**, 4670). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 248—250° unter Bildung von x-Brom-2-phenyl-chinolin. Gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der freien Base, mit Kalilauge eine halbfeste, nach einiger Zeit erstarrende Masse, die Pseudobase, die mit Bromwasserstoffsäure wieder das Bromid liefert.

2-[3-Nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Nitro-zimtaldehyd mit Anilin in konz. Salzsäure auf 140° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1902). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol. — $2C_{15}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Schwer löslich in heißer Salzsäure.

N · $C_6H_4\cdot NO_2$

[1]) Diese Verbindung wird von FREUND als 3 (oder 4)-Brom-2-phenyl-chinolin beschrieben. 3-Brom-2-phenyl-chinolin schmilzt aber bei 86° (JOHN, *J. pr.* [2] **131** [1931], 356), 4-Brom-2-phenyl-chinolin bei 91° (J., *J. pr.* [2] **126** [1930], 221).

2. ***3-Phenyl-chinolin, β-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und o-Amino-benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1836). Beim Erhitzen von 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) auf 15° über ihren Schmelzpunkt (HÜBNER, *B.* **41**, 482). — Tafeln (aus Äther). F: 52° (H.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (F., G.); leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Eisessig (H.). — $C_{15}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure) (F., G.). F: 109° (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60** [1927], 836). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (F., G.). — Pikrat $C_{15}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (H.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von 3-Phenyl-chinolin mit überschüssigem Methyljodid (HÜBNER, *B.* **41**, 483). — Das Chlorid liefert mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1-Methyl-3-phenyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3188). — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 224°.

Hydroxyäthylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. F: 228° (HÜBNER, *B.* **41**, 483).

3. ***4-Phenyl-chinolin, γ-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Oxy-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) mit Zinkstaub (CAMPS, *Ar.* **237**, 685). Beim Erhitzen von 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3265) auf 180—190° (KOENIGS, NEF, *B.* **19**, 2430; **20**, 622). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 61—62°; ist bei weiterem Erhitzen unzersetzt flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und den meisten indifferenten Lösungsmitteln außer Wasser; die stark verd. Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes fluoresciert blauviolett (K., N., *B.* **19**, 2430). — Liefert beim Kochen mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 451) (K., MEIMBERG, *B.* **28**, 1042; Höchster Farbw., D. R. P. 79385; *Frdl.* **4**, 1142). Mit kalter Salpetersäure (D: 1,5) entstehen 4-[3-Nitro-phenyl]-chinolin, 4-[4-Nitro-phenyl]-chinolin und geringe Mengen eines x-Nitro-[4-phenyl-chinolins] (K., N.). — Salze: K., M. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 96—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Sulfat. Tafeln (aus Wasser). F: 195—196°. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 115—120°. — Cadmiumchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 120—122°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 197—199°. — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Tafeln. F: ca. 245° (K., N., *B.* **19**, 2430), 244° (K., JAEGLÉ, *B.* **28**, 1050). Schwer löslich in heißem Wasser (K., N., *B.* **19**, 2430). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 224° (K., M.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 4-Phenyl-chinolin und Methyljodid (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1039). — Das Chlorid gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung bei 0° 1-Methyl-4-phenyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3188). — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 222° (Zers.). — $2C_{16}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbene Blättchen. F: 253° (Zers.).

4-[3-Nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3043. — *B.* Neben isomeren Verbindungen aus 4-Phenyl-chinolin und Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (KOENIGS, NEF, *B.* **20**, 624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° bis 118°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (K., N.). — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-[3-Amino-phenyl]-chinolin (K., N.). — Nitrat. Amorphe Flocken. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., N.). — Sulfat. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K., N.).

4-[4-Nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 909. — *B.* Neben isomeren Verbindungen aus 4-Phenyl-chinolin und Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (KOENIGS, NEF, *B.* **20**, 624). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187°; schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-[4-Amino-phenyl]-chinolin. — Hydrochlorid. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und verd. Salpetersäure. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

x-Nitro-[4-phenyl-chinolin] $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_{15}H_{10}(NO_2)N$. *B.* In geringer Menge aus 4-Phenyl-chinolin und Salpetersäure (D: 1,5) bei 0°, neben isomeren Verbindungen (KOENIGS, NEF, *B.* **20**, 626). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Nitrat. Tafeln (aus Wasser).

4. ***6-Phenyl-chinolin, p-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure (LA COSTE,

SORGER, *A.* **230**, 8). — Pyramiden (aus Äther), Tafeln (aus Alkohol, Benzol oder Anilin). Rhombisch pyramidal (OEBBEKE, *A.* **230**, 12; *Z. Kr.* **10**, 3; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 771). F: 110—111°; Kp_{77}: 260°; D^{20}: 1,1945; schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther, sehr schwer in Wasser (LA C., S.). Die wäßr. Lösungen der Salze fluorescieren mit Ausnahme der des chromsauren Salzes blau (LA C., S.). — Liefert mit kalter rauchender Schwefelsäure 6-[4-Sulfo-phenyl]-chinolin und eine [6-Phenyl-chinolin]-sulfonsäure-(x) (LA C., S.). — $2C_{15}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 136°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (LA C., S.). — Ditartrat $C_{15}H_{11}N + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Nadeln. F: 153° (LA C., S.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 6-Phenyl-chinolin mit Methyljodid in Benzol oder Äther im Rohr auf 100° (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 17). — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 194° zu einer roten Flüssigkeit. Löst sich in 306 Tln. Wasser von 20° und in 3—4 Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. — $2C_{16}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Hydroxyäthylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Phenyl-chinolin mit Äthyljodid in Benzol oder Äther im Rohr auf 100° (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 18). Krystallisiert aus heißem Wasser mit $2H_2O$ in hellgelben Nadeln, die sich beim Aufbewahren mit der Mutterlauge in derbe, gelbe Prismen umwandeln, welche nur $1H_2O$ enthalten. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 169° zu einer roten Flüssigkeit.

x-Nitro-[6-phenyl-chinolin] $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_{15}H_{10}(NO_2)N$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Phenyl-chinolin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig; anscheinend nicht frei von Isomeren (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 28). — Undeutliche hellgelbe Krystalle. F: 173°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $2C_{15}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Undeutliche gelbe Nadeln.

x.x-Dinitro-[6-phenyl-chinolin] $C_{15}H_9O_4N_3 = C_{15}H_9(NO_2)_2N$. *B.* Aus 6-Phenyl-chinolin und rauchender Salpetersäure (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 30). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Benzol.

5. ***8-Phenyl-chinolin, o-Phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-diphenyl mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 39). Aus Chinolin und festem Diazobenzolchlorid (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2004). — Dickes Öl. Kp_{80}: 270—276° (LA C., S.); Kp_{187}: 283° (M., B.). Fluoresciert gelblichgrün; färbt sich an der Luft dunkler und rötlich; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Wasser (LA C., S.). — $2C_{15}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Rötlichgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 125—126°; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (LA C., S.). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Orangefarbene Prismen (M., *B.* **39**, 862). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (LA C., S.). — Pikrat $C_{15}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 210° (M., B.).

N
C_6H_5

Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Phenyl-chinolin mit Methyljodid in Äther im Rohr auf 100° (LA COSTE, SORGER, *A.* **230**, 41). Gelbe Krystalle. F: 163°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — $2C_{16}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 192—193°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

8(?)-[4-Nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Chinolin und Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in Eisessig (KÜHLING, *B.* **29**, 168). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158—160°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Wasser; löst sich in konz. Säuren mit gelber Farbe.

6. ***1-Phenyl-isochinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Benzophenon mit Aminoacetal in heißer konzentrierter Schwefelsäure (POMERANZ, *M.* **18**, 5; vgl. *M.* **15**, 304). Durch Oxydation von 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1976). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94° (PI., K.), 87—88° (Po.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (Po.). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°) (Po.). Gelbrote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 242—243° (Zers.); leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (PI., K.). — Pikrat. Citronengelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 164°; schwer löslich in heißem Wasser (PI., K.).

N
C_6H_5

7. ***3-Phenyl-isochinolin*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 170° (GABRIEL, *B.* **18**, 3477). Bei der Destillation von 3-Phenyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) mit Zinkstaub (G., NEUMANN, *B.* **25**, 3573; Höchster Farbw., D. R. P. 69138; *Frdl.* **3**, 967). In geringer Menge bei der Zinkstaubdestillation von Phthalimid (G., *B.* **13**, 1684; **18**, 3478). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—105°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (G., *B.* **18**, 3477). — $C_{15}H_{11}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. F: 179—180° (MÜLLER, *B.* **42**, 430). — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (G., *B.* **18**, 3477).

1-Chlor-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Phenyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 130° oder in besserer Ausbeute beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, *B.* **18**, 3473). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 170° 3-Phenyl-isochinolin (G., *B.* **18**, 3477). Gibt beim Kochen in alkoh. Lösung mit überschüssigem 3%igem Natriumamalgam 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 452) (G., *B.* **18**, 3479). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 100° 1-Äthoxy-3-phenyl-isochinolin (G., *B.* **19**, 835). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 140° erhält man 1-Phenylhydrazino-3-phenyl-isochinolin (EPHRAIM, *B.* **25**, 2709).

4-Chlor-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dichlor-3-phenyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **18**, 3475). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 68—70°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei 100° Phthalsäure und Benzoesäure. — $C_{15}H_{10}NCl + HCl$. Krystalle. Verliert bei 100° Salzsäure. — $2C_{15}H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

1.4-Dichlor-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_9NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **18**, 2450, 3473). Beim Behandeln von 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin mit Phosphorpentachlorid bei 100° (G., *B.* **18**, 3475). — Krystalle. F: 162—163°; schwer löslich in kaltem Alkohol (G., *B.* **18**, 2450). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 4-Chlor-3-phenyl-isochinolin (G., *B.* **18**, 3475). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit überschüssigem 3%igem Natriumamalgam bildet sich 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (S. 452) (G., *B.* **18**, 3479). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° 4-Chlor-1-methoxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3118) (G., *B.* **19**, 2357).

1-Chlor-4-nitro-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3118) mit Phosphoroxychlorid und wenig Phosphorpentachlorid (GABRIEL, *B.* **19**, 834). — Nadeln oder Säulen. F: 155—156°. Riecht beim Erwärmen moschusähnlich. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 4-Amino-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3400) über.

1-Chlor-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin $C_{15}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin (Syst. No. 3118) und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (HARPER, *B.* **29**, 2546). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220—223°. Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, löslich in Nitrobenzol und Eisessig.

8. ***[Indeno-1'.2':2.3-indol]***[1]***, 2.3(CH₂)-Benzylen-indol*** $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von α-Hydrindon-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 145) mit konz. Salzsäure (HAUSMANN, *B.* **22**, 2021). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 245° unter Zersetzung (KIPPING, *Soc.* **65**, 494). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol (H.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Stammkerne $C_{16}H_{13}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-pyrrol, α.β-Diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{13}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$.

1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{19}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}C\cdot C_6H_5\\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BODFORSS, *B.* **64** [1931], 1111. — *B.* Beim Kochen von Zimtaldehyd mit α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (Bd. XIV, S. 467) in alkoh. Kalilauge, neben α-p-Toluidino-β-oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-nitril (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2718). Beim Erhitzen von α-p-Toluidino-β-oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-nitril (Bd. XIV, S. 632) (v. M., P.). — Prismen (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in heißem Ligroin und Benzol, schwerer in heißem Alkohol.

2. ***2.5-Diphenyl-pyrrol, α.α'-Diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{13}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus Diphenacyl durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150—160° (HOLLEMAN, *B.* **20**, 3361; KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3061) oder durch Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig (K., P.). Beim Kochen von 2.5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3265) mit alkoh. Kalilauge und Eintragen des Reaktionsgemisches in heißes Wasser (K., P.). Beim Erhitzen von 2.2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (Syst. No. 3297) mit Calciumoxyd unter vermindertem Druck (BAUMANN, *B.* **20**, 1490). — Blätter (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 143° (K., P.), 143,5° (B.). Verflüchtigt sich bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien; sehr schwer löslich in verd. Salzsäure mit rosenroter, leicht in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotviolett und fluoresciert blau (K., P.). — Wird durch Hydroxylamin nicht aufgespalten (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1791).

1.2.5-Triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Neben 2.3.5-Triphenyl-pyrrol beim Erhitzen von 1.2.5-Triphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3265) mit Kalk (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3062; vgl. SMITH, *Soc.* **57**, 646). In geringer Menge beim Erhitzen von 2.2'-[1-Phenyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (Syst. No. 3297) mit Calciumoxyd oder Bariumoxyd (BAUMANN, *B.* **20**, 1491). — Nadeln (aus Eisessig). F: 228—229° (K., P.), 231° (B.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform (B.).

1-o-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{19}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Destillation von 1-o-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) über erhitzten Kalk (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3089). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{19}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Destillation von 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) über erhitzten Kalk (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3090). Beim Erhitzen von 2.2'-[1-p-Tolyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure mit Bariumoxyd unter vermindertem Druck (BAUMANN, *B.* **20**, 1492). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203°; destilliert bei hoher Temperatur unzersetzt (P., BR.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und Nitrobenzol (BA.).

Eine Verbindung $C_{23}H_{19}N$, die von v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2718 als 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol aufgefaßt wurde, ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BODFORSS, *B.* **64** [1931], 1111 als 1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-pyrrol erkannt worden und dementsprechend oben beschrieben.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{24}H_{21}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Destillation von 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) über erhitzten Kalk (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3091). — Nadeln. F: 147—149°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

1-α-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{26}H_{19}N$ = $\begin{array}{l}HC\text{————}CH\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Destillation von 1-α-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3265) über

erhitzten Kalk (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3092). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Destilliert unzersetzt bei hoher Temperatur. Leicht löslich in der Hitze in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-β-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{26}H_{19}N = \begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_{10}H_7)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Analog 1-α-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3093). — Nadeln oder Blättchen. F: 207—208°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.

1-[2-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}ON = \begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 1-[2-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3265) über erhitzten Kalk (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3094). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 175—176°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und in wäßr. Alkalien.

3-Nitroso-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot NO \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2.5-diphenyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HC & \text{——} & C:N\cdot OH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N: & & \overset{|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Syst. No. 3189.

3. ***2-Benzyl-chinolin, α-Benzyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, Formel I.

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-benzyl-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{17}ON$, Formel II. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erwärmen von 1-Methyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3184) mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und Benzol, Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Eis und

I. [Chinolinring mit N] $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ II. [Chinolinring mit N(HO)(CH_3)] $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

verd. Schwefelsäure und Versetzen mit Kaliumjodid (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3400). — Beim Versetzen mit Natronlauge spaltet das Jodid Jodwasserstoff ab unter Bildung von 1-Methyl-2-benzal-1.2-dihydro-chinolin (s. u.) (D., *B.* **38**, 2500). — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220° (D., P.).

Anhydroderivat, 1-Methyl-2-benzal-1.2-dihydrochinolin $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-2-benzyl-chinoliniumjodid durch Einw. von Natronlauge (DECKER, *B.* **38**, 2500). — Gelbes Öl. Die gelbe Benzol-Lösung wird durch Wasser nicht entfärbt. Mit Säuren erhält man 1-Methyl-2-benzyl-chinoliniumsalze.

[Formel: Benzolring mit CH=CH, N(CH_3), C:CH·C_6H_5]

4. ***x-Benzyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6N$. Vgl. darüber RÜGHEIMER, KRONTHAL, *B.* **28**, 1321; R., *B.* **33**, 1719 Anm. 2.

5. ***2-m-Tolyl-chinolin, α-m-Tolyl-chinolin, Pseudoflavolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von „Pseudoflavenol" (Syst. No. 3118) mit Zinkstaub (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* **9**, 108). — Nadeln (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 77°. Ist unzersetzt flüchtig. — Wird von Chromsäure in verd. Schwefelsäure zu Chinaldinsäure oxydiert. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Orangegelbe Tafeln.

[Formel: Chinolinring mit N, $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

6. ***3-Methyl-2-phenyl-chinolin, β-Methyl-α-phenyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-zimtaldehyd mit Anilin in konz. Salzsäure auf 200°, neben der Verbindung $C_{19}H_{18}NCl$ (Bd. XII, S. 133) (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 527). —Prismen (aus Petroläther). F: 52—53°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Salzsäure). — Pikrat $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

[Formel: Chinolinring mit N, $\cdot CH_3$, $\cdot C_6H_5$]

3-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd mit Anilin und konz. Salzsäure auf 170—180° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 531). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. — $2C_{16}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

[Formel: Chinolinring mit N, $\cdot CH_3$, $\cdot C_6H_4\cdot NO_2$]

7. ***2-Methyl-4-phenyl-chinolin, α-Methyl-γ-phenyl-chinolin, 4-Phenyl-chinaldin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Phenylimino-butyrophenon (Bd. XII, S. 208) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BEYER, *B.* **20**, 1771). Beim Kochen von 2-Amino-benzophenon mit Aceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (GEIGY, KOENIGS, *B.* **18**, 2406). Beim Sättigen eines Gemisches von Paraldehyd und Acetophenon mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Anilin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (B., *J. pr.* [2] **33**, 420). — Tafeln (aus Äther). F: 98—99°; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser, leicht in verd. Säuren mit blauer Fluorescenz (G., K.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 218—220°; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1039). — Sulfat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 235° (B., *J. pr.* [2] **33**, 421). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 197° (K., M.). — Cadmiumchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 208—210° (K., M.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 202° (K., M.). — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 225°; schwer löslich in siedendem salzsäurehaltigem Wasser (B., *J. pr.* [2] **33**, 421). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (K., M.).

Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)(C_6H_5)C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-4-phenyl-chinolin mit überschüssigem Methyljodid (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1039). — $2C_{17}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellrötliche Blättchen. F: 245° (Zers.).

8. ***4-Methyl-2-phenyl-chinolin, γ-Methyl-α-phenyl-chinolin, 2-Phenyl-lepidin, „Flavolin“*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Amino-acetophenon und Acetophenon in alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **19**, 1037). In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3118) mit Zinkstaub (O. F., RUDOLPH, *B.* **15**, 1503). — Tafeln (aus Ligroin). F: 64—65° (F., R.). Kp: 373—375° (BERNTHSEN, HESS, *B.* **18**, 34). Riecht beim Erwärmen chinolinähnlich (F., R.; BESTHORN, O. F., *B.* **16**, 68). — Ist beständig gegen siedende Chromsäuremischung (F., R.). Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung oxydiert (F., R.). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf 50—60° 4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-chinolin und andere Nitroverbindungen (BEST., F.). — $C_{16}H_{13}N + HCl + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (F., R.). — Chromat. Gelbrote Büschel (F., R.). — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (F., R.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol); schwer löslich in siedendem Alkohol (F., R.).

Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)(C_6H_5)C_9H_5N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-2-phenyl-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (BERNTHSEN, HESS, *B.* **18**, 34). — $2C_{17}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-2-phenyl-chinolin mit rauchender Salpetersäure auf 50—60° (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* **15**, 1505; BESTHORN, F., *B.* **16**, 68). — Gelbe Nadeln. Riecht moschusartig (F., R.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink in Eisessig 4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (B., F.).

9. ***6-Methyl-2-phenyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, GIESECKE, *A.* **242**, 298). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

10. ***8-Methyl-2-phenyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, GIESECKE, *A.* **242**, 299). — Blättchen (aus Alkohol). F: 49—50°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

11. ***6-Methyl-3-phenyl-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, Formel I.

I. (Formel: CH_3, C_6H_5, N) II. (Formel: Cl, CH_3, C_6H_5, N)

4-Chlor-6-methyl-3-phenyl-chinolin $C_{16}H_{12}NCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-6-methyl-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (MEYER, *M.* **27**, 904). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°.

12. ***1-Benzyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin (S. 477) mit Kaliumpermanganat in Essigsäure auf dem Wasserbad (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1978). Neben 4-Benzyl-isochinolin beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Isochinolin und etwas Isochinolin-hydrochlorid auf 220—240° (RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1719). Beim Erhitzen von 2-Methyl-1-benzyl-isochinoliniumjodid im Vakuum über den Schmelzpunkt (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3399). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 50—52° (R.), 56° (PI., K.). Kp_{11}: 211—213° (korr.) (D., PSCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). Verwittert bei 100° und schmilzt bei 171—172° (D., PSCH.). — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). F: 215° (PI., K.), 218° (Zers.)(D., PSCH.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (PI., K.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182° (PI., K.), 184—185° (korr.) (Zers.) (D., PSCH.).

N
$CH_2 \cdot C_6H_5$

Hydroxymethylat, 2-Methyl-1-benzyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Benzyl-isochinolin und Methyljodid in Benzol (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3400) sowie durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 2-Methyl-isochinolon-(1) (Syst. No. 3184) in Äther, Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure und Versetzen mit Kaliumjodid (D., P.). Eine farblose Lösung der freien Base erhält man aus 2-Methyl-1-benzal-1.2-dihydro-isochinolin (s. u.) und Wasser (D., P.; D., *B.* **38**, 2500). — Das Jodid gibt beim Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt 1-Benzyl-isochinolin und Methyljodid (D., P.). Mit konzentrierten wäßrigen Alkalien liefert es 2-Methyl-1-benzal-1.2-dihydro-isochinolin (s. u.) (D., P.). Beim Kochen des Jodids mit 10—20%iger alkoholischer Kalilauge im Wasserstoffstrom erhält man 2-Phenyl-naphthol-(1) (D., *A.* **362**, 317). — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser und wenig Jodwasserstoffsäure). F: 247—248° (korr.) (Zers.) (D., P.).

Anhydroderivat, 2-Methyl-1-benzal-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-1-benzyl-isochinoliniumjodid mit konzentrierten wäßrigen Alkalien (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3399). — Gelbe Fällung; löslich in Benzol und Äther mit gelber Farbe (D., P.). — Gibt mit Wasser eine farblose Lösung von 2-Methyl-1-benzyl-isochinoliniumhydroxyd (D., P.; D., *B.* **38**, 2500).

CH=CH
C — N·CH_3
$CH \cdot C_6H_5$

13. ***3-Benzyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Benzaldehyd im Rohr auf 200°, neben viel 4-Benzyl-isochinolin (RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1719; R., FRILING, *A.* **326**, 265). Trennung von 4-Benzyl-isochinolin durch fraktionierte Krystallisation der Sulfate: R., *A.* **328**, 328. — Prismen (aus Alkohol oder Äther), Nadeln (aus Methanol). Triklin (FOCK, *A.* **328**, 329). F: 104°; Kp_{23}: 311° (korr.); sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Ligroin (R., *A.* **328**, 330). — Salze: R., *A.* **328**, 331. — Hydrochlorid. Nadeln. — $C_{16}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. F: 136—137°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $C_{16}H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser. Wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser). F: 213—214° (Zers.). — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 216—217°. — Pikrat $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 199°.

$\cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
N

14. ***4-Benzyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 3-Benzyl-isochinolin beim Erhitzen von N-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Benzaldehyd im Rohr auf 200° (RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1719; R., FRILING, *A.* **326**, 266). Neben 1-Benzyl-isochinolin beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Isochinolin und etwas Isochinolinhydrochlorid auf 220—240° (R., *B.* **33**, 1719; R., F.). — Trennung von 3-Benzyl-isochinolin durch fraktionierte Krystallisation der Sulfate: R., *A.* **328**, 328. — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **326**, 270; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 807). F: 117,5—118°; Kp_{23}: 238°; langsam flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (R., F.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 4-[4-Nitro-benzyl]-isochinolin (R., F.). — Salze: R., F. — $C_{16}H_{13}N + HCl$. Nadeln. Gibt beim Aufbewahren an der Luft teilweise Chlorwasserstoff ab. — $C_{16}H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208° bis 209°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 165—166°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellrötlichgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 219—220°. Schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Pikrat $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

$CH_2 \cdot C_6H_5$
N

Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. *B.* Aus 4-Benzyl-isochinolin und überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad

(RÜGHEIMER, SCHAUMANN, *A.* **326**, 295). Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Hydroxyäthylat $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_5N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus 4-Benzyl-isochinolin und Äthyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (R., SCH.). Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 188—189°.

4-[4-Nitro-benzyl]-isochinolin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 4-Benzyl-isochinolin mit einem Gemisch aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und Eisessig (RÜGHEIMER, FRILING, *A.* **326**, 273). Beim Stehenlassen von 4-Benzyl-isochinolin-nitrat mit konz. Schwefelsäure (R., F.). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Salzsäure). F: 128,5—129°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigester, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in siedendem Eisessig p-Nitro-benzoesäure. Das Nitrat gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure 5(oder 8)-Nitro-4-[4-nitro-benzyl]-isochinolin. — $C_{16}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 184—185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in salpetersäurehaltigem Wasser.

$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ N

5(oder 8)-Nitro-4-[4-nitro-benzyl]-isochinolin $C_{16}H_{11}O_4N_3$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. RÜGHEIMER, ALBRECHT, *A.* **326**, 285. — *B.* Beim Aufbewahren von 4-[4-Nitro-benzyl]-isochinolinnitrat mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (R., FRILING, *A.* **326**, 283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°; verändert sich beim Aufbewahren an der Luft (R., F.). — Liefert mit Kaliumpermanganat in möglichst neutral gehaltener Lösung auf dem Wasserbad 4-Nitro-benzoesäure und andere Produkte (R., A.).

I. O_2N $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ N   II. $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ N O_2N

15. ***3-o-Tolyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-3-o-tolyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (BETHMANN, *B.* **32**, 1113). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78—79°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 221°. — $C_{16}H_{13}N + HBr$. Nadeln. F: 235° (Bräunung). — $C_{16}H_{13}N + HI$. Goldgelbe Nadeln. F: ca. 190° (Zers.). — Sulfat. Nadeln. F: ca. 212°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Mikroskopische, orangegelbe Tafeln. F: 210° (Zers.). — Pikrat. Stäbchen. F: ca. 150°.

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-Chlor-3-o-tolyl-isochinolin $C_{16}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-o-Tolyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (BETHMANN, *B.* **32**, 1112). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (TÄUBER, *B.* **32**, 1112; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 808). F: 67°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (B.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 3-o-Tolyl-isochinolin (B.).

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ Cl

16. ***3-m-Tolyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-m-tolyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 170° (HEILMANN, *B.* **23**, 3168). — Nadeln (aus Methanol). F: 51—52°.

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-Chlor-3-m-tolyl-isochinolin $C_{16}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-m-Tolyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (HEILMANN, *B.* **23**, 3167). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43—44°.

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ Cl

17. ***3-p-Tolyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-p-tolyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (RUHEMANN, *B.* **24**, 3975). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln.

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-Chlor-3-p-tolyl-isochinolin $C_{16}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-p-Tolyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *B.* **24**, 3975). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol.

N $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ Cl

18. ***8-Methyl-3-phenyl-isochinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-8-methyl-3-phenyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (MÜLLER, *B.* **42**, 430). — Krystalle. F: 51°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: ca. 236—240°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrojodid. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 270°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Chromat. Krystalle. F: 164°. — $C_{16}H_{13}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln. F: 211° (Zers.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. F: 221° (Zers.). — Pikrat. Krystalle. F: 232°.

1-Chlor-8-methyl-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Methyl-3-phenyl-isocarbostyril (Syst. No. 3118) mit Phosphoroxychlorid (MÜLLER, *B.* **42**, 429). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64—65°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 8-Methyl-3-phenyl-isochinolin.

19. ***2-Methyl-3-benzal-indolenin, α-Methyl-β-benzal-indolenin*** $C_{16}H_{13}N = C_6H_4{<}^{C(:CH\cdot C_6H_5)}_{N}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und 2-Methylindol in alkoh. Salzsäure; nicht rein erhalten (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2646). — Halbfeste Masse. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in siedendem Aceton einen blauen Farbstoff.

2-Methyl-3-[2-chlor-benzal]-indolenin $C_{16}H_{12}NCl = C_6H_4{<}^{C(:CH\cdot C_6H_4Cl)}_{N}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen o-Chlor-benzaldehyd und 2-Methyl-indol in absolut-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2647). — Bei der Oxydation des Hydrochlorids bildet sich ein blauer Farbstoff (F., L., *B.* **38**, 2647). — $C_{16}H_{12}NCl + HCl$. Hellbräunliche Schuppen. F: 194—195° (Zers.) (F., L., *B.* **36**, 309; **38**, 2647). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser (F., L., *B.* **38**, 2647).

2-Methyl-3-[2-nitro-benzal]-indolenin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}_{N}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen o-Nitro-benzaldehyd und 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2648). — Hellgelbbraun. F: ca. 210°; löslich in heißem Äther und Ligroin (F., L., *B.* **38**, 2648). — Gibt bei der Oxydation einen bräunlich färbenden Farbstoff (F., L., *B.* **38**, 2648). Das Hydrochlorid liefert mit 2-Methyl-indol in Aceton-Alkohol und wenig Salzsäure [2-Nitro-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3493) (F., L., *B.* **38**, 2648). — $C_{16}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Hellbraune Blättchen. F: 150° (F., L., *B.* **36**, 309; **38**, 2648).

2-Methyl-3-[4-nitro-benzal]-indolenin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}_{N}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Methyl-3-[2-nitro-benzal]-indolenin (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309). — Gelbbraune Krystalle.

20. ***2-Propenyl-5.6-benzo-chinolin*** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Propenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) bei der trocknen Destillation (DOEBNER, *B.* **27**, 2023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°.

4. Stammkerne $C_{17}H_{15}N$.

1. ***2.6-Diphenyl-pyridin-dihydrid-(1.4), 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridin*** $C_{17}H_{15}N = \begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

4.4-Dichlor-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin $C_{17}H_{13}NCl_2 = \begin{matrix} HC\cdot CCl_2\cdot CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-pyridon-(4) (Syst. No. 3119) oder 1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4) (Syst. No. 3189) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 140—150° (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2024). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. Unlöslich in Wasser.

2. ***2-β-Phenäthyl-chinolin, ω-Benzyl-chinaldin, α-Phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Styryl-chinolin (S. 497) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig (HEYMANN,

Koenigs, *B.* **21**, 1426). — Krystalle (aus Benzol oder Ligroin). F: ca. 30°; leicht löslich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln; wenig flüchtig mit Wasserdampf (H., K.). — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad γ-Phenyl-β-[chinolyl-(2)]-propylalkohol (Syst. No. 3118) und β-Benzyl-β-[chinolyl-(2)]-trimethylenglykol (Syst. No. 3141) (K., *B.* **32**, 3606; **34**, 4323). — Pikrat. Hellgelbe Prismen. F: ca. 130°; schwer löslich in heißem Alkohol (H., K.).

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthan $C_{17}H_{13}NBr_2 = NC_9H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Styryl-chinolin und Brom in Schwefelkohlenstoff (Wallach, Wüsten, *B.* **16**, 2009). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173—174°.

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[5-nitro-chinolyl-(2)]-äthan $C_{17}H_{12}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-styryl-chinolin und Brom in Alkohol (A. Schmidt, *B.* **38**, 3719). — Nadeln. F: 164° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

[Formel: O_2N-Chinolin-Gerüst mit N und $\cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$]

α.β-Dibrom-α-[4-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan $C_{17}H_{12}O_2N_2Br_2 = NC_9H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-[4-Nitro-styryl]-chinolin und Brom in Äther (Bulach, *B.* **22**, 285). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 276° (Braunfärbung bei 230°).

3. ***4-β-Phenäthyl-chinolin, ω-Benzyl-lepidin, α-Phenyl-β-[chinolyl-(4)]-äthan*** $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Styryl-chinolin (S. 498) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig (Heymann, Koenigs, *B.* **21**, 1427). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 100° bis 101° (H., K., *B.* **21**, 1427). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen über 350° (H., K., *B.* **21**, 2171). — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad γ-Phenyl-β-[chinolyl-(4)]-propylalkohol (Syst. No. 3118) (K., *B.* **32**, 3605; **34**, 4323). — Nitrat. Krystalle; schwer löslich in Wasser (H., K., *B.* **21**, 2171).

[Formel: Chinolin-Gerüst mit N und $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ in 4-Stellung]

4. ***4-p-Tolubenzyl-isochinolin, 4-p-Xylyl-isochinolin*** $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit p-Toluylaldehyd im Rohr auf 200° (Rügheimer, Albrecht, *A.* **326**, 297). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Ligroin, schwer in heißem Wasser. — $C_{17}H_{15}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in schwefelsäurehaltigem Wasser. — $3C_{17}H_{15}N + 3HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 160,5—162°. Löslich in heißer, verdünnter Salzsäure, schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{17}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich getrocknet bei 203°. Ziemlich schwer löslich in HCl-haltigem Alkohol, noch schwerer in HCl-haltigem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in heißem Wasser.

[Formel: Isochinolin-Gerüst mit N und $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

5. ***2-[α-Methyl-α-propenyl]-5.6-benzo-chinolin*** $C_{17}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-[α-Methyl-α-propenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) (Doebner, *B.* **27**, 2024). — Dickes, braunes Öl. — $2C_{17}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser).

[Formel: Benzochinolin-Gerüst mit N und $\cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$]

5. Stammkerne $C_{18}H_{17}N$.

1. ***2.5-Di-p-tolyl-pyrrol*** $C_{18}H_{17}N = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \cdot \overset{\|}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α.β-Di-p-toluyl-äthan mit Ammoniumacetat in Eisessig (Holleman, *R.* **6**, 73). — Bläulich schillernde Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Gibt beim Kochen mit Salzsäure ein kirschrotes Harz.

2. ***2-[β-p-Tolyl-äthyl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolin-Gerüst mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

α.β-Dibrom-α-p-tolyl-β-[5-nitro-chinolyl-(2)]-äthan $C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin und Brom in Schwefelkohlenstoff (A. Schmidt, *B.* **38**, 3721). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 120° gelb und verkohlt schließlich. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

[Formel: O_2N-Chinolin-Gerüst mit N und $\cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

3. ***2-[4-Isopropyl-phenyl]-chinolin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-chinolin*** $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Isopropyl-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) mit Natronkalk (DOEBNER, *A.* **249**, 103). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $2C_{18}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). — $2C_{18}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 195°.

[Formel: Chinolin-Ring mit N und Substituent $\cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$]

4. ***6-Methyl-2-β-phenäthyl-chinolin, α-Phenyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-Chinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$]

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan $C_{18}H_{15}NBr_2 = NC_9H_5(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Methyl-2-styryl-chinolin und Brom in Alkohol (GASDA, *B.* **38**, 3701). — Blättchen. F: 169°. Unlöslich in Wasser und Äther.

α.β-Dibrom-α-[3-nitro-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan $C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2 = NC_9H_5(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin und Brom (GASDA, *B.* **38**, 3702). — Hellgelbe mikroskopische Nadeln. F: 209° (Braunfärbung bei 205°). Löslich in Alkohol.

6. Stammkerne $C_{19}H_{19}N$.

1. ***6-Methyl-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{19}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-Chinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

α.β-Dibrom-α-p-tolyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan $C_{19}H_{17}NBr_2 = NC_9H_5(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-chinolin mit Brom in Alkohol (GASDA, *B.* **38**, 3704). — Gelbe Tafeln. F: 167°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in bromhaltigem Alkohol.

2. ***4-[4-Isopropyl-benzyl]-isochinolin*** $C_{19}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Cuminol auf 200° (RÜGHEIMER, ALBRECHT, *A.* **326**, 301). — Krystalle (aus Ligroin), Säulen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 72,5—73,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{19}N + HCl$. Mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schwer löslich in heißem Benzol und HCl-haltigem Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{19}H_{19}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{19}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei ca. 213°. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{19}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 176°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Wasser und Äther.

[Formel: Isochinolin-Ring mit N und $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$]

7. 2-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-chinolin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan $C_{20}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$]

α.β-Dibrom-α-[4-isopropyl-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan $C_{20}H_{19}NBr_2 = NC_9H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[4-Isopropyl-styryl]-chinolin und Brom in Schwefelkohlenstoff (v. GRĄBSKI, *B.* **35**, 1957). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151°.

8. 2-[β.ζ-Dimethyl-ε oder ζ-heptenyl]-5.6-benzo-chinolin $C_{22}H_{25}N$, Formel I oder II.

B. Beim Erhitzen von 2-[β.ζ-Dimethyl-ε oder ζ-heptenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, *B.* **27**, 2025). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 53°. — $2C_{22}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

I. [Formel: Benzochinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$]

II. [Formel: Benzochinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$]

M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N$.

1. **Thebenidin** $C_{15}H_9N$ = [Formel] (?) s. Bd. XIII, S. 838.

2. Stammkerne $C_{16}H_{11}N$.

1. *[Indeno-1'.2':2.3-chinolin]* [1], *2.3(CH₂)-Benzylen-chinolin* $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation von 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin (Syst. No. 3190) über ein Gemisch gleicher Teile Zinkstaub und Zinkoxyd (NOELTING, BLUM, *B.* **34**, 2471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther und Eisessig. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd eine rote Substanz, der wahrscheinlich die nebenstehende Konstitution zukommt.

2. *[Indeno-2'.1':5.6 (oder 1'.2':6.7)-chinolin]* [1], *5(CH₂).6 [oder 6.7(CH₂)]-Benzylen-chinolin, [Fluoreno-2'.1' (oder 2'.3'):2.3-pyridin]* [1] („Fluorenchinolin") $C_{16}H_{11}N$, Formel I oder II. *B.* Bei mehrstündigem gelinden Kochen von 2-Amino-fluoren (Bd. XII, S. 1331) und wasserfreiem Glycerin mit Arsensäure und konz. Schwefelsäure (DIELS, STAEHLIN, *B.* **35**, 3276). — Blättchen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (korr.). Siedet bei 390—400° fast unzersetzt. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aceton, leicht in Chloroform; löslich in 40 Tln. siedendem Ligroin. — Wird durch Natriumdichromat in

I. [Formel] II. [Formel]

siedendem Eisessig zu 5(CO).6 [oder 6.7(CO)]-Benzoylen-chinolin (Syst. No. 3190) oxydiert. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 5(CH₂).6 [oder 6.7(CH₂)]-Benzylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 478). Färbt in salzsaurer Lösung einen Fichtenspan feuerrot. — $C_{16}H_{11}N + HCl + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 241° (korr.) unter Zersetzung. Wird von siedendem Wasser teilweise in die Komponenten zerlegt. — Sulfat. Grünlichgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Hydroxymethylat $C_{17}H_{15}ON = C_{16}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Kochen der Base (s. o.) mit Methyljodid in Methanol (D., ST., *B.* **35**, 3278). Goldgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Methanol). Wird bei 110° unter Dunkelfärbung wasserfrei; zersetzt sich bei 241° (korr.), ohne zu schmelzen.

3. ***2.3-Benzo-carbazol*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *V.* Im Steinkohlenteer; ist im Rohanthracen zu 2—3% enthalten; man gewinnt es aus den Destillationsrückständen des Rohanthracens durch Sublimation, Auskochen des Sublimats mit Benzol und Krystallisation des ungelösten Anteils aus Anilin (GRAEBE, KNECHT, *B.* **12**, 341; *A.* **202**, 2). — *B.* Entsteht beim Durchleiten von Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) durch ein glühendes Rohr (G., K., *A.* **202**, 16). Beim Behandeln von 2.3-Benzo-carbazol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 3378) mit starker Salzsäure auf dem Wasserbad (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 29). — Farblose Blättchen (aus Toluol). F: 330° (G., K., *B.* **12**, 342; *A.* **202**, 5), 332° (B., S.). Kp: 440—450° (G., K., *A.* **202**, 5). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig, ziemlich reichlich in siedendem Anilin (G., K., *B.* **12**, 342; *A.* **202**, 5). 100 Tle. siedender Alkohol lösen 0,25 Tle., 100 Tle. Toluol bei 100° 0,4—0,6 Tle. (v. BECHI, *B.* **12**, 1978). Die Lösungen des 2.3-Benzo-carbazols fluorescieren intensiv blau; löslich in reiner kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe (G., K., *B.* **12**, 342; *A.* **202**, 6). — Beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure erhält man 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) (Syst. No. 3227), eine Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (s. u.) und Phthalsäure (G., K., *B.* **12**, 343; *A.* **202**, 11). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und amorphem Phosphor auf 200—220° entsteht Tetrahydro-[2.3-benzo-carbazol] (S. 478) (G., K., *B.* **12**, 343; *A.* **202**, 9). Chlor und Salpetersäure wirken substituierend (G., K., *A.* **202**, 6, 7). Liefert, mit konz.

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Schwefelsäure auf 100° erhitzt, eine Sulfonsäure (G., K., *A.* **202**, 6). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht die N-Kaliumverbindung, die durch Wasser wieder zerlegt wird (G., K., *B.* **12**, 341; *A.* **202**, 6).

Verbindung $C_{16}H_8O_3$. *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Benzo-carbazol mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure (GRAEBE, KNECHT, *A.* **202**, 11, 14). — Rotgelbe Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Löst sich in Alkalilauge und Soda-Lösung mit dunkelroter Farbe. — Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_3$ (s. bei Phenylen-β-naphthylenoxyd, Bd. XVII, S. 84).

N-Acetylderivat $C_{18}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 2.3-Benzo-carbazol mit 5 Tln. Acetanhydrid im Rohr auf 230—240° (G., K., *B.* **12**, 342; *A.* **202**, 7). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün. — Wird von alkoh. Natronlauge schon in der Kälte verseift.

N-Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}ON_2 = C_{16}H_{10}N\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit und Essigsäure auf 2.3-Benzo-carbazol in Äther (G., K., *B.* **12**, 342; *A.* **202**, 8). — Rötliche Prismen (aus Äther). F: 240°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumhydroxyd rotviolett. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 2.3-Benzo-carbazol.

4. ***1.2-Benzo-carbazol*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Phenylhydrazin und seinem Hydrochlorid auf 165°, zuletzt auf 180° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 273). Man kocht Phenylhydrazin mit α-Naphthol und Natriumdisulfit-Lösung und erwärmt das entstandene gelbe Öl [Verbindung von Benzocarbazol mit Natriumdisulfit (?); vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209] mit konz. Salzsäure (BUCHERER, SEYDE, D. R. P. 208960; *Frdl.* **9**, 189; *C.* **1909** I, 1951; BU., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 3, 19). Neben anderen Produkten durch Kochen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Erhitzen des entstandenen Salzes [Verbindung des Natriumsalzes der 4-Phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumdisulfit (?); vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209] mit starker Salzsäure im Wasserbad (BU., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 23). Entsteht in geringer Menge, wenn man Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Natriumdisulfit-Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und das Reaktionsprodukt (vgl. BASF, D. R. P. 115335; *Frdl.* **6**, 187; *C.* **1901** II, 1136; BU., *J. pr.* [2] **69**, 85; WOROSHZOW, Ж. **47** [1915], 1689; *A. ch.* [9] 7 [1917], 53) mit salzsaurem Phenylhydrazin in schwach salzsaurer Lösung kocht (BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 410). Bei der Destillation von 1.2-Benzo-carbazol-tetrahydrid-(5.6.7.8) (S. 479) über erhitztes Bleioxyd (BORSCHE, *A.* **359**, 79). Beim Erhitzen von Thio-phenyl-α-naphthylamin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4201) mit Kupferpulver auf 280° im Rohr (KYM, *B.* **23**, 2465). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 225° (K.; Bo.; BU., SCH.), 225,5° (J., M.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (K.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure dunkelgrün (BU., SCH.). — **Pikrat.** Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (Bo.).

5. ***3.4-Benzo-carbazol*** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Phenylhydrazin und dessen Hydrochlorid auf 160°, zuletzt auf 170° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 270). Durch Kochen von β-Naphthol oder der alkal. Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Behandeln des hauptsächlich entstandenen Produkts [Verbindung des Benzocarbazols mit Natriumdisulfit; vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209] mit heißer Salzsäure oder mit Natronlauge (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 406, 408, 411; D. R. P. 208960; *Frdl.* **9**, 189; *C.* **1909** I, 1951; BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) oder von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts [vgl. FR., *B.* **54** [1921], 621; FU., N., *B.* **60** [1927], 209] mit Natronlauge (BU., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 6, 27, 28). Beim Erhitzen von 2-Amino-1-[2-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 270) oder besser dessen salzsaurem Salz auf 160—200° (BU., SEY., *J. pr.* [2] **77**, 410; D. R. P. 208960; *Frdl.* **9**, 189; *C.* **1909** I, 1951). Bei der Destillation von 3.4-Benzo-carbazol-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3266) mit Kalk (ULLMANN, *A.* **332**, 102) oder über Zinkstaub im Wasserstoffstrom (SCHÖPFF, *B.* **29**, 269). Bei der Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1′.2′: 4.5-(1.2.3-triazol)] (Syst. No. 3811) (U., *B.* **31**,

1897; *A.* **332**, 101). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol-Ligroin). F: 134—135° (J., M.), 135° (Bu., Sey.). Kp_{741}: 447° (U.). Löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin (U.). Die Lösungen fluorescieren blau (Schöpff; U.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun; sie wird auf Zusatz von Salpetersäure gelbgrün (U.). Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violett (Sch.). — Pikrat $C_{16}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Nadeln (aus Benzol). F: 174—175° (Zers.) (J., M.).

N-Acetylderivat $C_{18}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Benzo-carbazol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Schöpff, *B.* **29**, 270). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 149° (Japp, Maitland, *Soc.* **83**, 272).

N-Benzoylderivat $C_{23}H_{15}ON = C_{16}H_{10}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Benzo-carbazol mit Benzoylchlorid (Schöpff, *B.* **29**, 270) oder besser mit Benzoesäureanhydrid (Japp, Maitland, *Soc.* **83**, 272). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189,5° (J., M.), 191° (Ullmann, *A.* **332**, 103). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (Sch.).

N-Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}ON_2 = C_{16}H_{10}N\cdot NO$. *B.* Aus 3.4-Benzo-carbazol durch Behandeln mit Äthylnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Schöpff, *B.* **29**, 269) oder mit Natriumnitrit in Eisessig (Japp, Maitland, *Soc.* **83**, 272). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 144—145° unter Zersetzung (J., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (Sch.).

3. Stammkerne $C_{17}H_{13}N$.

1. ***2.6-Diphenyl-pyridin***, *α.α'-Diphenyl-pyridin* $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von Cinnamalaceto-phenon-α-oxim (Bd. VII, S. 500) (Scholtz, *B.* **28**, 1731). Beim Destillieren des Calciumsalzes der 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266) mit Calciumoxyd (Paal, Strasser, *B.* **20**, 2764; Pa., *B.* **29**, 799). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-6-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3319) mit Natronkalk (Doebner, Kuntze, *A.* **249**, 121). Bei der Destillation von 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3363) über Zinkstaub (Petrenko-Kritschenko, Schöttle, *B.* **42**, 2022). — Nadeln oder Spieße (aus verd. Alkohol). F: 81—82° (Pa., St.). Siedet bei 396—398° (korr.) unter geringer Zersetzung (Scholtz). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (D., Ku.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.6-Diphenyl-piperidin (Scholtz). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure erhält man 2 isomere Dinitroderivate (s. u.) (Paal, Demeler, *B.* **30**, 1500). — $C_{17}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (Pa.), 204° (Scholtz). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (Pa., St.). — $4C_{17}H_{13}N + 3CrO_3 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (D., Ku.). — $2C_{17}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Scheidet sich aus alkoh. Lösung in orangefarbenen Nadeln aus, die Krystallalkohol enthalten, an der Luft verwittern und nach dem Trocknen bei 205° schmelzen (Pa., St.; P.-K., Schö.). — $2C_{17}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 195°; schwer löslich in Wasser (Scholtz; Pa.). — Pikrat $C_{17}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 169°; schwer löslich in kaltem Wasser (Scholtz).

Hydroxymethylat $C_{18}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_5H_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diphenyl-pyridin mit Methyljodid und Methanol auf 100° (Paal, Strasser, *B.* **20**, 2764; Scholtz, *B.* **28**, 1732). Nadeln (aus Wasser). F: 203° (P., St.), 194° (Sch.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser (P., St.).

4-Chlor-2.6-diphenyl-pyridin $C_{17}H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wurde einmal erhalten bei allmählichem Erhitzen eines Gemisches von 2.6-Diphenyl-pyridon-(4), Phosphorpentachlorid und etwas Phosphor-oxychlorid auf 140—150° (Petrenko-Kritschenko, Schöttle, *B.* **42**, 2023; vgl. a. P.-Kr., *J. pr.* [2] **85** [1912], 16, 27). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzol-Lösung eine bei 67° schmelzende Verbindung, die beim Behandeln mit Ammoniak wieder in die Verbindung vom Schmelzpunkt 72° übergeht.

2.6-Bis-[x-nitro-phenyl]-pyridin vom Schmelzpunkt 210—220° $C_{17}H_{11}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2C_5H_3N$. *B.* Entsteht neben einer kleinen Menge der isomeren Verbindung (S. 497) bei 2-stündigem Erwärmen von 2.6-Diphenyl-pyridin mit Salpeterschwefelsäure auf 100°; man trennt die beiden Isomeren durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol-Äther (Paal, Demeler, *B.* **30**, 1500). — Hellgelbe Nädelchen (aus Essigsäure). F: 210—220°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure die entsprechende Diamino-Verbindung (F: 75—76°).

2.6-Bis-[x-nitro-phenyl]-pyridin vom Schmelzpunkt 110—111° $C_{17}H_{11}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2C_5H_3N$. *B.* s. bei der isomeren Verbindung auf S. 496. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (P., D., *B.* **30**, 1501).

2. ***2-Styryl-chinolin, Benzalchinaldin, α-Phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als α-Irazol: LADENBURG, GASDA, *B.* **38**, 3700. — *B.* Neben Benzylanilin beim Kochen von cis- oder von trans-α.γ-Dianilino-α-butylen (Bd. XII, S. 552) mit Benzaldehyd (EIBNER, *A.* **318**, 84, 85, 87). Beim Erhitzen von 1 Mol 2-Methyl-chinolin mit 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 120° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2008), auf 160—170° (JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 1086, 2606), in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure auf 100° (NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2750). Bei der Einw. von Benzalchlorid auf 2-Methyl-chinolin in Gegenwart von Zinkchlorid (J., R., *B.* **16**, 2607). Beim Kochen von 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3118) für sich oder mit Acetanhydrid (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 387). Bei der Destillation von 2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266) (DOEBNER, PETERS, *B.* **22**, 3008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (J., R.), 100° (WA., WÜ.; B.). Sublimiert unzersetzt (J., R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol (WA., WÜ.; J., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Benzoesäure und Chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3257) (v. MILLER, *B.* **24**, 1915; vgl. J., R.), beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) 4-Nitro-benzoesäure und andere Produkte (J., R.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 456) (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1958). Die Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff führt zu α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthan (S. 492) (WA., WÜ.). — Färberische Eigenschaften: N., W., *B.* **39**, 2750. — Hydrochlorid. Löslich in 200 Tln. kaltem Wasser (WA., WÜ.). — $C_{17}H_{13}N + 2CrO_3 + 3^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser (J., R.). — $2C_{17}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure) (WA., WÜ.).

Hydroxyäthylat $C_{19}H_{19}ON = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{18}N\cdot I$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (VONGERICHTEN, HÖFCHEN, *B.* **41**, 3058). Schwer löslich in Wasser. Spaltet beim Kochen mit Alkalilauge Benzaldehyd ab.

5-Nitro-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[5-nitro-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-chinolin mit Benzaldehyd auf 150° (SCHMIDT, *B.* **38**, 3718). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 5-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin (Syst. No. 3400). — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Goldgelbe Nadeln. Sintert bei 204° und schmilzt bei 213°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen. Sintert bei 218° und ist bei 237° geschmolzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 232° und schmilzt bei ca. 249—250°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 199°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Pikrat $C_{17}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 236°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

6-Nitro-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[6-nitro-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-2-methyl-chinolin mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 150° (SCHMIDT, *B.* **38**, 3722). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 6-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin (Syst. No. 3400). — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 205°. Löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 218°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Tiefgelbe Nadeln. Sintert bei 239° und schmilzt bei ca. 245°. Unlöslich in Wasser und Äther, kaum löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Färbt sich bei ca. 200° allmählich dunkler und verkohlt schließlich. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

8-Nitro-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[8-nitro-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-2-methyl-chinolin mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 150° (SCHMIDT, *B.* **38**,

3715). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 142°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure entsteht 8-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin (Syst. No. 3400). — $C_{17}H_{12}O_2N_2$ + HCl. Rotgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 140°. Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Schwärzt sich bei 218° und schmilzt bei 233°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Orangefarbene Nadeln. F: 224°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische gelbe Nadeln. Färbt sich bei 231° dunkel, ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

2-[2-Nitro-styryl]-chinolin, [2-Nitro-benzal]-chinaldin, α-[2-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2-Methyl-chinolin im Rohr auf 130—140° (LOEW, *B.* **36**, 1666). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff erhält man α (oder β)-Brom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen (s. u.). — $C_{17}H_{12}O_2N_2$ + HCl. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 253°. — Sulfat. F: 238°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 178°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + 3HgCl_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + TlCl_3$. Irisierende Blättchen (aus Alkohol). F: 228°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune mikroskopische Krystalle. F: 223°. Schwer löslich in Salzsäure.

2-[3-Nitro-styryl]-chinolin, [3-Nitro-benzal]-chinaldin, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 2-Methyl-chinolin in Gegenwart von Kaliumdisulfat (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2009; vgl. TAYLOR, WOODHOUSE, *Soc.* **1926**, 2971). — Nadeln. F: 154—155° (WA., WÜ.), 156° (T., WOO.). — Das Pikrat schmilzt bei 261° unter Zersetzung (T., WOO.).

2-[4-Nitro-styryl]-chinolin, [4-Nitro-benzal]-chinaldin, α-[4-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan (Syst. No. 3118) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BULACH, *B.* **20**, 2047). — Nadeln. F: 164—165°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und in heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-[4-Amino-styryl]-chinolin (B., *B.* **22**, 285). Gibt mit Brom in Äther α.β-Dibrom-α-[4-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan (B., *B.* **22**, 285). — Färberisches Verhalten: NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2750.

α (oder β)-Brom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = NC_9H_6\cdot CH:CBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $NC_9H_6\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man versetzt α-[2-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen mit Brom in Schwefelkohlenstoff und krystallisiert den sich abscheidenden dunkelroten Niederschlag aus Methanol um (LOEW, *B.* **36**, 1668). — Gelbe Nadeln. F: 274°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

3. ***4-Styryl-chinolin, Benzallepidin, α-Phenyl-β-[chinolyl-(4)]-äthylen*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Teilen 4-Methyl-chinolin, Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 180° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1646). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92°; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther (D., v. M.). — Bei längerem Kochen mit Chromsäure in Schwefelsäure + Eisessig entsteht Cinchoninsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **21**, 2172). Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig zu 4-β-Phenäthyl-chinolin reduziert (H., K., *B.* **21**, 1427).

$CH:CH\cdot C_6H_5$ … N

4-[2-Nitro-styryl]-chinolin, [2-Nitro-benzal]-lepidin, α-[2-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit 2-Nitro-benzaldehyd auf 130—140° (LOEW, *B.* **36**, 1669). — Gelbe irisierende Blättchen (aus Alkohol). F: 162°. Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht α(oder β)-Brom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen (S. 499.). — $C_{17}H_{12}O_2N_2$ + HCl. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 257—258°. — Nitrat. Gelbe Nadeln. F: 178°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 235°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 244°. Schwer löslich in Salzsäure. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 262°.

Hydroxymethylat $C_{18}H_{16}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. — Jodid $C_{18}H_{15}O_2N_2\cdot I$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 237° (L.).

4-[3-Nitro-styryl]-chinolin, [3-Nitro-benzal]-lepidin, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit 3-Nitro-benzaldehyd und Kaliumdisulfat auf 150—160°

(HEYMANN, KOENIGS, *B.* **21**, 1429). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (H., K., *B.* **21**, 2172). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-[4-Nitro-styryl]-chinolin, [4-Nitro-benzal]-lepidin, α-[4-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit 4-Nitro-benzaldehyd auf 150° (LOEW, *B.* **36**, 1670). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 221°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 272°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HBr$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 297°. — $C_{17}H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 236°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 240—241°. — $2C_{17}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Kryställchen. Färbt sich bei 270° dunkel, schmilzt noch nicht bei 300°. — Pikrat $C_{17}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 287°. Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton.

α (oder β)-Brom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = NC_9H_6 \cdot CH:CBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ oder $NC_9H_6 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von α-[2-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen in Schwefelkohlenstoff mit Brom und wäscht den entstandenen dunkelroten Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff (LOEW, *B.* **36**, 1670). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 230° dunkel, schmilzt bei 243°.

4. ***2.3-Benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2.3-Benzo-acridon (Syst. No. 3190) mit Zinkstaub (SCHÖPFF, *B.* **26**, 2597; **27**, 2841). — Nadeln (aus Chloroform). F: 287°. Nicht unzersetzt flüchtig; geht bei der Destillation größtenteils in 2.3-Benzo-acridin (S. 506) über. In organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich; 1 Tl. löst sich in 500 Tln. siedendem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren; löslich in heißem Eisessig mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangebraun und wird an der Luft violett. — Wird in alkoh. Lösung durch Silbernitrat oder durch Äthylnitrit und Salzsäure in 2.3-Benzo-acridin übergeführt.

CH₂
NH

N-Acetylderivat $C_{19}H_{15}ON = C_{17}H_{12}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Benzo-acridin-dihydrid-(9.10) mit Acetylchlorid (SCH., *B.* **27**, 2842). — Prismen (aus Aceton). F: 181—181,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform.

5. ***6-Methyl-3.4-benzo-carbazol*** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkalischen Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit p-Tolylhydrazin und Natriumdisulfit und Behandeln des entstandenen Produkts [Verbindung des 6-Methyl-3.4-benzo-carbazols mit Natriumdisulfit(?); vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1911], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209] mit heißer, mäßig konzentrierter Salzsäure oder mit Natronlauge (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 413; BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414). Bei der Destillation von 1-p-Tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-(1.2.3-triazol)] (Syst. No. 3811) (ULLMANN, *B.* **31**, 1698; *A.* **332**, 103). — Krystalle. F: 181°; leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin (U.). Die Lösungen fluorescieren blau (U.). — Pikrat $C_{17}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 212° (U.).

·CH₃
NH

4. Stammkerne $C_{18}H_{15}N$.

1. ***2-Phenyl-5-benzyl-pyridin, α-Phenyl-β'-benzyl-pyridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. Als Verbindung dieser Konstitution ist wahrscheinlich die Verbindung $C_{18}H_{15}N$ aufzufassen, die bei Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 354) beschrieben ist.

C₆H₅·CH₂·
N
·C₆H₅

2. ***2-Phenyl-6-p-tolyl-pyridin, α-Phenyl-α'-p-tolyl-pyridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Oxims des α-Phenyl-δ-p-toluyl-α.γ-butadiens oder des Oxims des α-p-Tolyl-δ-benzoyl-α.γ-butadiens (Bd. VII, S. 507) (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 847, 851). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Phenyl-6-p-tolyl-piperidin und Iso-[2-phenyl-6-p-tolyl-piperidin]. — $C_{18}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: 184°. — Pikrat $C_{18}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen.

CH₃·C₆H₄·
N
·C₆H₅

3. ***3-Methyl-2.6-diphenyl-pyridin, β-Methyl-α.α'-diphenyl-pyridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Oxims des β-Methyl-α-phenyl-δ-benzoyl-α.γ-butadiens (Bd. VII,

·CH₃
C₆H₅·
N
·C₆H₅

S. 507) (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1939). — Gelbes dickes Öl. Kp_{25}: 253—255°. — $C_{18}H_{15}N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 160°. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin, α-Methyl-γ.α'-diphenyl-pyridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3266) mit Natronkalk unter stark vermindertem Druck (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 528). — Gelbliche Nadeln. F: 156°.

5. ***2-[4-Methyl-styryl]-chinolin, [4-Methyl-benzal]-chinaldin, α-p-Tolyl-β-[chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin mit p-Toluylaldehyd auf 150—160° (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1957). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-p-Tolyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan (S. 457). — $C_{18}H_{15}N + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sintert bei 115° und schmilzt bei 218°.

5-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[5-nitro-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-chinolin mit p-Toluylaldehyd auf 150° (SCHMIDT, *B.* **38**, 3720). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 5-Amino-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3400). — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Orangefarbene Nadeln. Sintert bei 216°, schmilzt bei 225°. Löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbrote Nadeln. Sintert bei 244°, schmilzt bei 256°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Verkohlt bei ca. 220°. Unlöslich in Äther, löslich in viel heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{18}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 255° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol.

8-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[8-nitro-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-2-methyl-chinolin mit p-Toluylaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 160—170° (SCHMIDT, *B.* **38**, 3717). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 8-Amino-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin (Syst. No. 3400). — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Purpurrote Täfelchen. Schmilzt bei 179° bis 180° unter Zersetzung. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelblichrote Nadeln. F: 221°. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Orangefarbene Nadeln. F: 226°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Beginnt bei 243° sich zu zersetzen und verkohlt allmählich. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

6. ***6-Methyl-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinolin mit Benzaldehyd, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 150—175° (GASDA, *B.* **38**, 3700). — Stark lichtbrechende Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Phenyl-β-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan (S. 457). Aus der alkoh. Lösung wird durch Brom ein gelber unbeständiger Niederschlag gefällt, der sich beim Erhitzen löst; beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das farblose α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan (S. 493) aus. — Die Salze sind in Wasser und Äther fast unlöslich, in Alkohol löslich. — Hydrochlorid. Grünlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Bräunt sich bei 215° und schmilzt bei 243°. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Grünlichgelbe Prismen. Schmilzt bei 223° nach vorangehender Braunfärbung. — Chloroplatinat. Amorphes gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 279°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 234°.

6-Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinolin mit 3-Nitro-benzaldehyd auf 150—175° (GASDA, *B.* **38**, 3701). — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in heißem Anilin, schwer in

Pyridin und Nitrobenzol, sonst unlöslich. — Hydrochlorid. Grüngelbe Prismen. Bräunt sich bei 257°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 254°. Löslich in Alkohol und in Salzsäure. — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in absol. Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 271°. Löslich in salzsäurehaltigem Alkohol.

6-Methyl-2-[4-nitro-styryl]-chinolin, α-[4-Nitro-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol 2.6-Dimethyl-chinolin und Behandlung der Schmelze mit Acetanhydrid (PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1907** II, 1528). — Hellgrünes Krystallpulver (aus Pyridin). F: 177°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung 6-Methyl-2-[4-amino-styryl]-chinolin.

7. ***8-Methyl-2-styryl-chinolin, α-Phenyl-β-[8-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 2.8-Dimethylchinolin im Rohr auf 150—155° (HOFFMANN, *B.* **38**, 3709). — Blättchen (aus Alkohol). F: 72°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. — $C_{18}H_{15}N + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 113°. Löslich in Alkohol und heißer verdünnter Salzsäure. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + AuCl_3$. Rotgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 214°. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + HgCl_2$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 244°. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Färbt sich bei 220° dunkel, schmilzt bei 229—230°. — Pikrat $C_{18}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol).

N · CH : CH · C_6H_5
CH_3

8-Methyl-2-[2-nitro-styryl]-chinolin, α-[2-Nitro-phenyl]-β-[8-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2.8-Dimethyl-chinolin im Rohr auf 150° (HOFFMANN, *B.* **38**, 3710). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + wenig verd. Salzsäure). Färbt sich bei 230° dunkel und schmilzt bei 238°. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + 3HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Schmilzt oberhalb 280°. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + wenig Salzsäure). F: 247°.

8-Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[8-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 2.8-Dimethyl-chinolin im Rohr auf 150—160° (HOFFMANN, *B.* **38**, 3711). — Hellgelbes Pulver. F: 109°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 223°. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Schmilzt bei 209° anscheinend unter Zersetzung. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 249—250°. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 269°.

8-Methyl-2-[4-nitro-styryl]-chinolin, α-[4-Nitro-phenyl]-β-[8-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2.8-Dimethyl-chinolin im Rohr auf 150—160° (HOFFMANN, *B.* **38**, 3712). — Dunkelrote Krystalle. F: 112°. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Rotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 125° bis 126°. — $C_{18}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 239°. — $2C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Kupferfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 264°.

8. ***2-β-Naphthyl-indol-dihydrid-(2.3), 2-β-Naphthyl-2.3-dihydro-indol, 2-β-Naphthyl-indolin*** $C_{18}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}>CH\cdot C_{10}H_7$.

2.3.x.x.x.x-Hexabrom-[2-β-naphthyl-indolin] $C_{18}H_9NBr_6$. *B.* Beim Eintragen von 2-β-Naphthyl-indol (S. 509), gelöst in Chloroform, in überschüssiges Brom (BRUNCK, *A.* **272**, 208). — Hellgelbe Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°.

9. ***7-Methyl-1.2-benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 7-Methyl-1.2-benzo-acridin und β-Naphthol beim Erhitzen von 2.2′-Dioxy-[dinaphthyl-(1)-methan] (Bd. VI, S. 1053) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bis auf 220° (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 907; U., D. R. P. 119573; *Frdl.* **6**, 464; *C.* **1901** I, 978). Entsteht neben 7-Methyl-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen von 1 Tl. Methylendi-p-toluidin (Bd. XII, S. 908) mit 1 Tl. β-Naphthol auf 180—200° (U., N., *B.* **33**, 909; U., D. R. P. 117472; *Frdl.* **6**, 462; *C.* **1901** I, 348). Neben einer gelben, bei ca. 280° schmelzenden Verbindung $C_{28}H_{21}ON$ und überwiegenden Mengen 7-Methyl-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen

CH_2 · CH_3
NH

von Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit β-Naphthol auf 160—200° (U., N., *B.* **33**, 908, 909; U., D. R. P. 117472). Beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung von p-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) mit Formaldehyd in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 861). — Nadeln (aus Benzol). F: 190—193,5° (U., N.), 212° (B., S.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform (U., N.). — Wird schon durch Luftsauerstoff in 7-Methyl-1.2-benzo-acridin übergeführt (U., D. R. P. 117472). Reduziert heiße ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (U., N.).

5. Stammkerne $C_{19}H_{17}N$.

1. ***2-Phenyl-6-β-phenäthyl-pyridin, α-Phenyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 6-Phenyl-α-stilbazol-dihydrid, 6-Phenyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_3N\cdot C_6H_5$

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 6-Phenyl-α-stilbazol-dibromid $C_{19}H_{15}NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Man versetzt die Lösung von 6-Phenyl-α-stilbazol (S. 510) in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom, erwärmt auf dem Wasserbad und kocht das ausgeschiedene Perbromid mit Alkohol (DEHNEL, *B.* **33**, 3496). — Blättchen (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Perbromid $C_{19}H_{15}NBr_2 + HBr + Br_2$(?). Tafeln. F: 172°. Löslich in Alkohol.

α.β-Dibrom-α-[2-nitro-phenyl]-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 2'-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid $C_{19}H_{14}O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 2'-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol (S. 510) in Schwefelkohlenstoff (THORAUSCH, *B.* **35**, 416). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — Bräunt sich an der Luft.

α.β-Dibrom-α-[3-nitro-phenyl]-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 3'-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid $C_{19}H_{14}O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 189°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (TH., *B.* **35**, 417).

2. ***3.5-Dibenzyl-pyridin, β.β'-Dibenzyl-pyridin*** $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2.3.5 (oder 3.4.5)-Tribenzyl-pyridin (S. 533) und Benzoesäure beim Erhitzen von N-Benzoyl-piperidin (S. 46) mit Benzaldehyd im Rohr auf 240—250° (RÜGHEIMER, *B.* **24**, 2186; **25**, 2421; *A.* **280**, 41). — Tafeln und Säulen (aus Alkohol). F: 89°. Siedet oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entstehen 3.5-Dibenzoyl-pyridin (Syst. No. 3228), 5-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3366), Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3279) und Benzoesäure. Bleibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 210° oder mit konz. Natronlauge auf 125° unverändert. — $C_{19}H_{17}N + HCl$. Tafeln und Säulen (aus siedendem Benzol). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Alkohol. F: 164,5—166°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{19}H_{17}N + HBr$. Täfelchen (aus heißem Benzol). F: 148,5°. Leicht löslich in Chloroform. — $C_{19}H_{17}N + HNO_3$. Blätter. F: 96,5° bis 98°.

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_5H_3N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

Hydroxyäthylat $C_{21}H_{23}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_5H_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{22}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibenzyl-pyridin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (RÜGHEIMER, *B.* **25**, 2425; *A.* **280**, 46). Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform.

3.5-Bis-[4-nitro-benzyl]-pyridin $C_{19}H_{15}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. 3.5-Dibenzyl-pyridin in 10 Tle. rauchender Salpetersäure unter Kühlung (RÜGHEIMER, KRONTHAL, *A.* **280**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° bis 146°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Äther und Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht 4-Nitro-benzoesäure. Wird durch Zinnchlorür zu 3.5-Bis-[4-amino-benzyl]-pyridin reduziert. — $C_{19}H_{15}O_4N_3 + HCl$. Nädelchen. F: 121—123°. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{19}H_{15}O_4N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160—162°. — $2C_{19}H_{15}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. F: 225—226°. Fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{19}H_{15}O_4N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 175—177°. Fast unlöslich in Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{19}O_5N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{18}O_4N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Bis-[4-nitro-benzyl]-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (R., K., *A.* **280**, 56). Tafeln (aus Alkohol). F: 190—193° (Zers.).

Hydroxyäthylat $C_{21}H_{21}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C_5H_3N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{20}O_4N_3 \cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. Nadeln (aus Alkohol + wenig Äther). Schmilzt bei 167—173° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (R., K.).

3. ***2.6-Di-p-tolyl-pyridin, α.α'-Di-p-tolyl-pyridin*** $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Oxims des α-p-Tolyl-δ-p-toluyl-α.γ-butadiens (Bd. VII, S. 508) (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 852). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162°. Sehr leicht löslich in Äther und warmem Alkohol. — $C_{19}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 211—212°. — Pikrat $C_{19}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

4. ***6-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinolin mit p-Toluylaldehyd auf 150—175° (GASDA, *B.* **38**, 3703). — Stark lichtbrechende Nadeln. F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Wird von Natrium in Alkohol in α-p-Tolyl-β-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan (S. 457) übergeführt. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Sintert bei 230°, schmilzt bei 251°. Leicht löslich in Alkohol; schwer löslich in Salzsäure. — Chloroaurat. Gelbrote Nadeln. F: 227°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. F: 209—210°. Leicht löslich in heißem Alkohol; schwer löslich in Salzsäure. — Chloroplatinat. Amorphes, gelbes Pulver. F: 282°. Schwer löslich in Alkohol.

$CH_3 \cdot$ [Chinolinring, N] $\cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

5. ***2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin*** („α-Phenyl-tetrahydro-α-naphthochinolin") $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin (S. 519) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder schneller mit Natrium in Amylalkohol (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 127). — Honiggelber, zäher Sirup. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol wird durch Eisenchlorid violett bis blutrot gefärbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Kaliumdichromat einen tiefblauen flockigen Niederschlag.

[Formel: CH_2, CH_2, NH, $CH \cdot C_6H_5$]

6. ***7.9-Dimethyl-1.2-benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 7.9-Dimethyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{19}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH(CH_3)$, NH, $\cdot CH_3$]

7.9.10-Trimethyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{20}H_{19}N = C_{10}H_6{<}^{CH(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 7-Methyl-1.2-benzo-acridin-jodmethylat (S. 509) in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1757). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150—160°.

6. Stammkerne $C_{20}H_{19}N$.

1. ***2-Phenyl-6-[β-p-tolyl-äthyl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol-dihydrid, 4'-Methyl-6-phenyl-dihydro-α-stilbazol*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot C_6H_5$

α.β-Dibrom-α-p-tolyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid $C_{20}H_{17}NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Beim Versetzen von 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol (S. 512) mit Brom in Schwefelkohlenstoff (DIERIG, *B.* **35**, 2778). — Täfelchen (aus Wasser). F: 173°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, kaum löslich in Wasser.

2. ***2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-pyridin, α-Methyl-γ.α'-di-p-tolyl-pyridin*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIELS, ALDER, *B.* **60** [1927], 717, 719. — *B.* Beim Erhitzen von Methyl-p-tolyl-keton mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (THOMAE, LEHR, *Ar.* **244**, 658). — Krystalle (aus Petroläther oder 75%igem Alkohol). F: 97,5°; siedet unzersetzt (TH., L.). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich

[Formel: $C_6H_4 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CH_3$]

in kaltem Alkohol; wird durch Wasser hydrolysiert (TH., L.). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (TH., L.). — Chloroplatinat. Hellorangegelbe Säulen (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (TH., L.). — Pikrat $C_{20}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211°; schwer löslich in Alkohol; wird durch Wasser hydrolysiert (TH., L.).

3. ***2-[4-Isopropyl-styryl]-chinolin, Cuminalchinaldin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin mit Cuminol auf 180—190° (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1956). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 2-[4-Isopropyl-β-phenäthyl]-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 458). — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Gelbe Nädelchen (aus viel verd. Salzsäure). Sintert bei 68° und schmilzt bei 186°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. F: 207—208°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Salzsäure. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. F: 229—230°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Pikrat. Dunkelgelbe Tafeln. F: 212°. Löslich in heißem Benzol und Alkohol.

4. ***4-[4-Isopropyl-styryl]-chinolin, Cuminallepidin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit 1 Mol Cuminol in Gegenwart von etwas Zinkchlorid im Rohr auf 200—210° (LOEW, *B.* **36**, 1671). — Flocken. — $C_{20}H_{19}N + HCl + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). Sintert bei 140°, schmilzt bei 217°. — $C_{20}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. — $2C_{20}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 242°.

5. ***7-Methyl-9-äthyl-1.2-benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 7-Methyl-9-äthyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{20}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

7.10-Dimethyl-9-äthyl-9.10-dihydro-1.2-benzoacridin $C_{21}H_{21}N = C_{10}H_6<{CH(C_2H_5) \atop N(CH_3)}>C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Digerieren von 7-Methyl-1.2-benzo-acridin-jodmethylat (S. 509) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1757). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 125° zu sintern, schmilzt bei 132°.

7. Stammkerne $C_{21}H_{21}N$.

1. ***2.6-Di-β-phenäthyl-pyridin*** $C_{21}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Distyryl-pyridin (S. 522) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (SCHUSTER, *B.* **25**, 2404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 79—80°. — Pikrat. F: 149°.

2.6-Bis-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-pyridin $C_{21}H_{17}NBr_4 = (C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2C_5H_3N$. *B.* Aus 2.6-Distyryl-pyridin und Brom in Schwefelkohlenstoff (SCH., *B.* **25**, 2404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

2.6-Bis-[α.β-dibrom-β-(4-nitro-phenyl)-äthyl]-pyridin $C_{21}H_{15}O_4N_3Br_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2C_5H_3N$. *B.* Aus 2.6-Bis-[4-nitro-styryl]-pyridin (S. 522) und Brom in Schwefelkohlenstoff (WERNER, *B.* **36**, 1688). — Krystalle (aus Alkohol). F: 252°.

2. ***3.5-Di-o-tolubenzyl-pyridin, β.β'-Di-o-xylyl-pyridin*** $C_{21}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol o-Toluylaldehyd mit 1 Mol N-Benzoyl-piperidin im Rohr auf 220—230° (RÜGHEIMER, DÖRING, *A.* **280**, 83). — Nadeln (aus Ligroin). F: 40,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 191—194°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt gegen 171—174° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{21}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 182—183°.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C_5H_3N(CH_3) \cdot OH$. — **Jodid** $C_{22}H_{24}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Di-o-tolubenzyl-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (R.,

D., *A*. **280**, 86). Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Hydroxyäthylat $C_{23}H_{27}ON = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{26}N\cdot I$. *B*. Beim Erhitzen von 3.5-Di-o-tolubenzyl-pyridin mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° (R., D., *A*. **280**, 86). Nadeln und Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 148—149°.

3. ***3.5-Di-m-tolubenzyl-pyridin***, ***β.β'-Di-m-xylyl-pyridin*** $C_{21}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von 2 Mol m-Toluylaldehyd mit 1 Mol N-Benzoyl-piperidin im Rohr auf 240—250° (RÜGHEIMER, DÖRING, *A*. **280**, 79). — Blättchen (aus Ligroin). F: 65—66,5°. — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Nädelchen (aus Benzol). F: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 185—186°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot$[Pyridinring, N]$\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}ON = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{24}N\cdot I$. *B*. Beim Erhitzen von 3.5-Di-m-tolubenzyl-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (R., D., *A*. **280**, 81). Hellgelbe Nadeln (aus Amylalkohol + Äther). F: 105—107°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Hydroxyäthylat $C_{23}H_{27}ON = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{26}N\cdot I$. *B*. Beim Erhitzen von 3.5-Di-m-tolubenzyl-pyridin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (R., D., *A*. **280**, 82). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 109—109,5°.

4. ***3.5-Di-p-tolubenzyl-pyridin***, ***β.β'-Di-p-xylyl-pyridin*** $C_{21}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von 2 Mol p-Toluylaldehyd mit 1 Mol N-Benzoyl-piperidin im Rohr auf 230—240° (RÜGHEIMER, DÖRING, *A*. **280**, 74). — Blättchen (aus Ligroin). F: 108,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 180—182°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 252—255°. — Pikrat $C_{21}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot$[Pyridinring, N]$\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}ON = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{24}N\cdot I$. *B*. Bei der Einw. von Methyljodid auf 3.5-Di-p-tolubenzyl-pyridin im Rohr bei 100° (R., D., *A*. **280**, 76). Hellgelbe Prismen (aus Benzol + Äther). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwieriger in Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Hydroxyäthylat $C_{23}H_{27}ON = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C_5H_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{26}N\cdot I$. *B*. Bei der Einw. von Äthyljodid auf 3.5-Di-p-tolubenzyl-pyridin (R., D., *A*. **280**, 77). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 148—150°.

8. 2.6-Bis-[β-p-tolyl-äthyl]-pyridin $C_{23}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$[Pyridinring, N]$\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2.6-Bis-[α.β-dibrom-β-p-tolyl-äthyl]-pyridin $C_{23}H_{21}NBr_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr)_2C_5H_3N$. *B*. Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Bis-[4-methyl-styryl]-pyridin (S. 524) in Schwefelkohlenstoff (WERNER, *B*. **36**, 1686). — Nädelchen (aus Essigsäure). F: 182°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Wasser.

9. 3.5-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin, β.β'-Dicuminyl-pyridin $C_{25}H_{29}N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Entsteht neben Cymol, Benzoesäure sowie geringen Mengen β-Cuminyl-pyridin (S. 431) und α.β.β' (oder β.γ.β')-Tricuminyl-pyridin (S. 533) beim Erhitzen von Cuminol mit N-Benzoyl-piperidin (S. 46) im Rohr auf 235—240° (RÜGHEIMER, HERZFELD, *A*. **280**, 60). — Tafeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. — $C_{25}H_{29}N + HCl$. Blättchen (aus Benzol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit saurem Kupferacetat $C_{25}H_{29}N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_4O_2$. Hellgrüne Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich anscheinend bei ca. 130°; schmilzt zwischen 160° und 170°. — $2C_{25}H_{29}N + 2HCl + CdCl_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 143—145°. — $2C_{25}H_{29}N + 2HCl + HgCl_2$. Tafeln und Säulen (aus Alkohol). F: 128—130°. — $2C_{25}H_{29}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 230° bis 236° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{25}H_{29}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 111—113°.

$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot$[Pyridinring, N]$\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$

Hydroxymethylat $C_{26}H_{33}ON = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2C_5H_3N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von 3.5-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin mit Methyljodid (R., H., *A.* **280**, 64). — Chlorid $C_{26}H_{32}N \cdot Cl$. Krystallschuppen. Unlöslich in Äther. — Jodid $C_{26}H_{32}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_{26}H_{32}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 216—219° unter Zersetzung.

Hydroxyäthylat $C_{27}H_{35}ON = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2C_5H_3N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{27}H_{34}N \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin mit Äthyljodid (R., H., *A.* **280**, 65). Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N$.

1. Stammkerne $C_{17}H_{11}N$.

1. ***2.3-Benzo-acridin*** $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin in verd. Alkohol mit Äthylnitrit und etwas Salzsäure oder mit Silbernitrat (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2843). In geringer Menge neben 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin bei der Destillation von 2.3-Benzo-acridon (Syst. No. 3190) mit Zinkstaub (SCH., *B.* **26**, 2597; **27**, 2840). — Prismen (aus Chloroform). F: 225—226°; färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefviolett (SCH., *B.* **27**, 2844). Die alkoh. Lösungen der Salze sind rot und fluorescieren grünlich blau (SCH., *B.* **27**, 2843). — $2C_{17}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Violette Nadeln (SCH., *B.* **27**, 2844).

Hydroxyäthylat $C_{19}H_{17}ON = C_{17}H_{11}N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{16}N \cdot I$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Benzo-acridin in alkoh. Lösung mit Äthyljodid (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2844). — Dunkle Nadeln (aus Alkohol).

9-Chlor-2.3-benzo-acridin $C_{17}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Benzo-acridon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100—120° (SCHÖPFF, *B.* **26**, 2596). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. — Geht beim Erwärmen mit verd. Alkohol in 2.3-Benzo-acridon über.

2. ***[Naphtho-2'.3':7.8-chinolin]***[1], ***[Anthraceno-1'.2':2.3-pyridin]***[1] („α-Anthrachinolin") $C_{17}H_{11}N$, Formel I. *B.* Man destilliert „Alizarin-α-chinolin" (Syst. No. 3241) (Formel II), dessen Disulfitverbindung als Alizaringrün S in den Handel kommt, mit der 20-fachen Menge Zinkstaub im Vakuum (GRAEBE, POLLAK, *Ch. Z.* **19**, 1229). — F: 126,5—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz. — Hydrochlorid. Gelbe verfilzte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Pikrat. Fast unlöslich in Wasser.

3. ***[Naphtho-2'.3':5.6-chinolin]***[1], ***[Anthraceno-2'.1':2.3-pyridin]***[1] („β-Anthrachinolin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bei ca. 530° bestimmt (GRAEBE, *A.* **201**, 345). — *B.* Bei der Destillation von Alizarinblau (Syst. No. 3241) mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* **201**, 344). Beim Erhitzen von β-Anthramin mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol (GR., *B.* **17**, 170) bezw. Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 708). — Blättchen oder Tafeln. F: 170°; leicht sublimierbar; Kp: 446° (GR., *A.* **201**, 346). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; die Lösungen zeigen eine intensiv blaue Fluorescenz (GR., *A.* **201**, 346). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig [Anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin] (Syst. No. 3228) (GR., *A.* **201**, 347, 349). — Salze: GR., *A.* **201**, 347, 348. Die Salze sind gelb; ihre verdünnten alkoholischen Lösungen zeigen eine intensiv grüne Fluorescenz. — $C_{17}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Löslich in heißem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{11}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $C_{17}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Hydroxyäthylat $C_{19}H_{17}ON = C_{17}H_{11}N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von [Anthraceno-2'.1':2.3-pyridin] mit Äthyljodid im Rohr auf dem Wasserbad; die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd (GRAEBE, *A.* **201**, 349). — Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{19}H_{16}N\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün.

4. ***3.4-Benzo-acridin*** („α-Chrysidin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *A.* **335**, 125. — *B.* Beim Durchleiten von Benzal-α-naphthylamin in Dampf-Form durch ein hellrot glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 163). Beim Erhitzen von o-Tolyl-α-naphthylamin mit Bleioxyd (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2924). Bei der Destillation von 3.4-Benzo-acridon mit Zinkstaub (U., *A.* **355**, 349). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 108° (P., E.; U., LA T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Eisessig und konz. Schwefelsäure; die Lösungen der freien Base sowie ihre Salze fluorescieren blau bis grün (P., E.; U., LA T.). Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (P., E.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 244° (Zers.) (U., LA T.; vgl. P., E.). — $C_{17}H_{11}N + HNO_3$. Gelbe Blättchen. F: 188—189° (Zers.) (U., LA T.; vgl. P., E.). — Chloroaurat. F: 228° (P., E.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. F: ca. 250° (P., E.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 240—245° (P., E.). — $2C_{17}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure), die sich bei 255° zersetzen (P., E.). — Pikrat $C_{17}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 226—229° (Zers.) (U., LA T.), 240° (P., E.).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3.4-benzo-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-3.4-benzo-acridin** $C_{18}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid

I. (N; HO CH₃) II. (CH(OH); N(CH₃))

erhält man durch Erwärmen von 3.4-Benzo-acridin mit Dimethylsulfat und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in Wasser (U., LA T., *B.* **37**, 2925) oder beim Erhitzen von 3.4-Benzo-acridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (P., E., *A.* **266**, 165). Auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zur wäßr. Lösung des Jodids scheidet sich die freie Base aus (P., E.; U., LA T.). — Nadeln. F: 110° (?); leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Wasser; die Lösungen in Alkohol und Äther zeigen eine intensiv blaue bezw. violette Fluorescenz (P., E.). — Jodid $C_{18}H_{14}N\cdot I$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 262—263° (U., LA T.). Leicht löslich in siedendem Wasser (U., LA T.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (P., E.). — $2C_{18}H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (P., E.).

5. ***1.2-Benzo-acridin*** („β-Chrysidin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *A.* **335**, 125, 126. — *B.* Beim Destillieren von Benzal-β-naphthylamin durch ein hellrot glühendes Rohr (PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 166). Beim Erhitzen von o-Tolyl-β-naphthylamin mit Bleioxyd oder Schwefel (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2926, 2927). Beim Erhitzen von o-Amino-benzylalkohol mit β-Naphthol oder mit einem Gemisch aus β-Naphthylamin und salzsaurem β-Naphthylamin auf 200—210° (U., BAEZNER, *B.* **35**, 2670, 2671). Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-dibenzylsulfid (Bd. XIII, S. 619) mit β-Naphthol auf 250° (U., B.). Beim Kochen eines Gemisches aus β-Naphthol oder β-Naphthylamin oder Phenyl-β-naphthylamin und o-Nitro-benzylchlorid oder o-Nitro-benzylalkohol mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (B., *B.* **37**, 3078). Beim Kochen von [2-Amino-benzyl]-anilin mit β-Naphthol in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Eisessig (B., GARDIOL, *B.* **39**, 2624). Beim Erhitzen von Anilin und β-Naphthol mit Polyoxymethylen auf 160° (U., D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568; *Frdl.* **6**, 463). Bei der Destillation von 1.2-Benzo-acridon mit Zinkstaub (U., *A.* **355**, 351). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131° (P., E.; U., LA T.), 132° (B., G.). Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz; Eisessig löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; farblos löslich in Benzol und Äther mit hellblauer Fluorescenz; sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., B.). — $C_{17}H_{11}N + HCl$. Gelbe Nadeln (U., LA T.; B.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser mit

gelber Farbe und grüner Fluorescenz (B.). F: ca. 220° (P., E.). — $2C_{17}H_{11}N + H_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (P., E.). — $C_{17}H_{11}N + HNO_3$. Gelbe Nadeln. F: 217° (Zers.) (U., LA T.; B.). Löslich in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., LA T.; B.). — Chloroaurat. F: 245° (Zers.) (P., E.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. F: 197° (P., E.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 272° (P., E.). — $2C_{17}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 245° (Zers.) (P., E.). — Pikrat $C_{17}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 260° (Zers.); leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol und Benzol (U., LA T.).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin** $C_{18}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht durch Erwärmen von 1.2-Benzo-acridin mit Dimethylsulfat und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in Wasser; die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit

I. N, HO CH₃ II. CH(OH), N(CH₃)

Ammoniak oder Natronlauge (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2927; vgl. PICTET, ERLICH, *A.* **266**, 168). — Krystalle (aus Benzol). F: 206—207° (U., LA T.; vgl. P., E.). Leicht löslich in siedendem Toluol, sehr schwer in siedendem Alkohol und Äther; die Lösungen sind farblos und fluorescieren blau; Eisessig löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz (U., LA T.). — Jodid $C_{18}H_{14}N \cdot I$. Orangegelbe Nadeln. F: 264° (U., LA T.; vgl. P., E.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther (P., E.). — $2C_{18}H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (P., E.).

6. ***1.2-Benzo-phenanthridin*** („α-Naphthophenanthridin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 1.2-Benzo-phenanthridon mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* **335**, 127). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135,5° (korr.). Die verd. Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und fluoresciert blau. — $C_{17}H_{11}N + HCl + H_2O$. Hellgelb. F: 235° (Zers.). Schwer löslich in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser. Spaltet beim Waschen mit Wasser Salzsäure ab. — Chloroaurat. F: 218°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 258°. — Pikrat $C_{17}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. F: 256° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

7. ***7.8-Benzo-phenanthridin*** („β-Naphthophenanthridin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 7.8-Benzo-phenanthridon mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* **335**, 129). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die verd. Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und fluoresciert blau. — $C_{17}H_{11}N + HCl$. Hellgelb. F: 220°; ziemlich leicht löslich in heißem salzsäurehaltigem Wasser.

8. ***5.6; 7.8-Dibenzo-chinolin, [Phenanthreno-9'.10':2.3-pyridin]***[1]) („9.10-Phenanthrochinolin") $C_{17}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Amino-phenanthren mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure auf 145—150° (HERSCHMANN, *B.* **41**, 1999). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{11}N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 240°.

2. Stammkerne $C_{18}H_{13}N$.

1. ***2-Phenyl-4.5-benzo-indol*** („Pr-2-Phenyl-β-naphthindol") $C_{18}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-4.5-benzo-indol oder Acetophenon-β-naphthylhydrazon mit Zinkchlorid auf 170° (INCE, *A.* **253**, 42). — Krystalle (aus Ligroin). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan grün. — Pikrat $C_{18}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 165° bis 166°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. ***3-Phenyl-4.5-benzo-indol*** („Pr-3-Phenyl-β-naphthindol") $C_{18}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von (nicht näher untersuchtem) Phenylacetaldehyd-β-naphthylhydrazon (dargestellt durch Vermischen von Phenylacetaldehyd mit gepulvertem β-Naphthylhydrazin) mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure (INOE, *A.* **253**, 40). — Nadeln (aus Ligroin). F: 211° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170° in 2-Phenyl-4.5-benzo-indol über. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan grün. — Pikrat $C_{18}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3. ***2-β-Naphthyl-indol*** $C_{18}H_{13}N = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-β-naphthyl-keton-phenylhydrazon[1]) (Bd. XV, S. 148) mit Zinkchlorid auf 180° (BRUNCK, *A.* **272**, 204). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (unkorr.). — Liefert mit Brom in Chloroform 2.3.x.x.x.x-Hexabrom-[2-β-naphthyl-indolin] (S. 501). — Pikrat $C_{18}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Purpurrote Schuppen. F: 179°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

3-Nitroso-2-β-naphthyl-indol $C_{18}H_{12}ON_2 = C_6H_4<{C(NO) \atop NH}>C\cdot C_{10}H_7$. Vgl. hierzu 3-Oximino-2-β-naphthyl-indolenin $C_6H_4<{C(:N\cdot OH) \atop N}>C\cdot C_{10}H_7$, Syst. No. 3191.

4. ***5-Methyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{18}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Anhydroformaldehyd-o-toluidin (Syst. No. 3796) in auf 150° erhitztes β-Naphthol und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsprodukts (ULLMANN, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568; *Frdl.* **6**, 464). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 143°.

5. ***7-Methyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{18}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Naphthol und wenig 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen von 2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] mit p-Toluidin und dessen Hydrochlorid auf ca. 200° (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 907; vgl. U., D. R. P. 119573; *C.* **1901** I, 978; *Frdl.* **6**, 465). Neben 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Eintragen von 1 Tl. Methylen-di-p-toluidin (Bd. XII, S. 908) in 1 Tl. auf 120° erwärmtes β-Naphthol und Erhitzen des Gemisches auf 180—200° oder beim Eintragen von Polyoxymethylen in ein auf 150° erwärmtes Gemisch aus je 1 Mol p-Toluidin und β-Naphthol, Erhitzen auf 200—230° und Destillieren des Reaktionsprodukts (U., N.; vgl. U., D. R. P. 117472; *C.* **1901** I, 348; *Frdl.* **6**, 462). Neben einer bei ca. 280° schmelzenden, bei der Destillation in 7-Methyl-1.2-benzo-acridin und β-Naphthol zerfallenden Base $C_{28}H_{21}ON$ und 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen von Anhydro-formaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit β-Naphthol auf 160—200° (U., N.; vgl. U., D. R. P. 117472). Bei der Oxydation von 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin an der Luft oder mit Salpetersäure, Chromsäure, Eisenchlorid (U., D. R. P. 117472) sowie salpetriger Säure (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 862). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 158°; Kp: ca. 460° (U., N.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform in der Wärme (U., N.). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure fluorescieren blau bis blaugrün (U., N.). Liefert beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure (4% SO_3) 7-Methyl-1.2-benzo-acridin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3378) (U., N.). — Die Salze sind gelb; sie werden durch Wasser teilweise hydrolisiert (U., N.). — $C_{18}H_{13}N + HCl$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, schwer in Wasser (U., N.). — $C_{18}H_{13}N + HNO_3$. Gelbe Krystalle. Löst sich in ca. 150 Tln. Wasser, unlöslich in verd. Salpetersäure (U., N.).

Über eine aus Anhydro-formaldehyd-p-toluidin und β-Naphthylamin entstehende Base $C_{18}H_{13}N$ vgl. bei β-Naphthylamin, Bd. XII, S. 1273.

Hydroxymethylat $C_{19}H_{17}ON = C_{18}H_{13}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-1.2-benzo-acridin mit Methyljodid auf 100° (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1757). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 282—285°. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad 7.10-Dimethyl-9-äthyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin.

---

[1]) War wohl nicht einheitlich, vgl. CLAUS, TERSTEEGEN, *J. pr.* [2] **42**, 518.

3. Stammkerne $C_{19}H_{15}N$.

1. ***2-Phenyl-6-styryl-pyridin, α-Phenyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 6-Phenyl-α-stilbazol*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Benzaldehyd im Rohr auf 250—260° (DEHNEL, *B.* **33**, 3494). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 6-Phenyl-α-stilbazolin (S. 457). Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht das Perbromid(?) des bromwasserstoffsauren 6-Phenyl-α-stilbazol-dibromids (S. 502). — $C_{19}H_{15}N + HCl + 4H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 100°. — $C_{19}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + ZnCl_2$. Gelbe Krystalle. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber flockiger Niederschlag. F: 220°. Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$

2′-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit 2-Nitro-benzaldehyd im Rohr auf ca. 200° (THORAUSCH, *B.* **35**, 415). — Gelbe Nadeln (aus schwach verd. Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff 2′-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Citronengelbe Krystalle. F: 186—187°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißer verdünnter Salzsäure. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HBr$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238°. — $2C_{19}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 126°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{19}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 200°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

3′-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit 3-Nitro-benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 160° (THORAUSCH, *B.* **35**, 417). — Hellgelbe Nadeln. F: 139°. Leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff 3′-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HBr$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 263°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 178—179°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{19}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 262° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4′-Nitro-6-phenyl-α-stilbazol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3(C_6H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit 4-Nitro-benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 150° (OLLENDORFF, *B.* **35**, 2783). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 135°.

2. ***Cinnamalchinaldin, α-Phenyl-δ-[chinolyl-(2)]-α.γ-butadien*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Zimtaldehyd und Chinaldin im Rohr auf 150° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4330). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 117°.

$C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

3. ***9-Phenyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{19}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von salzsaurem 9-Phenyl-acridin in Salzsäure mit Zinkstaub (BERNTHSEN, *A.* **224**, 25; BER., BENDER, *B.* **16**, 1815). Bei der Reduktion von 9-Phenyl-acridin mit Natriumamalgam in heißem Alkohol (BER.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (BER.; BER., BEN.). Ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (BER.). Absorptionsspektrum in Äther oder Chloroform: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 270. — Wandelt sich sehr leicht in 9-Phenyl-acridin um, z. B. an der Luft, bei Einw. siedender verdünnter Salpetersäure oder von Silberoxyd oder Silbernitrat-Lösung auf die warme alkoholische Lösung (BER.; BER., BEN.). Verbindet sich nicht mit Säuren (BER.; BER., BEN.).

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin mit Methyljodid auf 130—140° sowie bei

der Reduktion von 9-Phenyl-acridin-chlormethylat mit Zink und Salzsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1816; BER., *A.* **224**, 27). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Acridin-jodmethylat in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1754). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (BER., BEN.; BER.; FR., Bo.). — Liefert beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumchlorid (BER., BEN.; BER.).

10-Acetyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{17}ON = C_6H_4<\substack{CH(C_6H_5)\\N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin mit Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1816; BER., *A.* **224**, 27). — Warzen (aus Benzol + Ligroin). F: 128° (BER., BEN.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin (BER., BEN.).

4. ***5.7-Dimethyl-3.4-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit α-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 250—260° oder beim Eintragen von Methylenjodid in ein siedendes Gemisch aus asymm. m-Xylidin und α-Naphthol (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1935, 1936). — Gelbe Krystalle (aus Amylalkohol, Petroläther oder Eisessig). F: 155° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform. Die Lösung in Amylalkohol fluoresciert blau, die Lösung in Eisessig grün. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 110°). Gelber Niederschlag.

5. ***5.8-Dimethyl-3.4-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylidin mit α-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 250—260° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1937). — Grünliche Nadeln (aus Amylalkohol). F: 122,5° (korr.). Löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Petroläther und Amylalkohol. Die Lösung in denaturiertem Alkohol fluoresciert blau. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 100°). Gelber Niederschlag.

6. ***6.7-Dimethyl-3.4-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von asymm. o-Xylidin mit α-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 220—230° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1627). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). F: 171—172° (korr.). Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol und Petroläther. Fluoresciert in neutralen Lösungsmitteln blau, in Eisessig und konz. Schwefelsäure grün. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (im Vakuumexsiccator getrocknet). Dunkelgelbe Krystalle. — Salicylat. Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 99,5° (korr.).

7. ***5.7-Dimethyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus asymm. m-Xylidin und alkoh. Kalilauge mit Formaldehyd und erhitzt das rohe Kondensationsprodukt (vom Schmelzpunkt 68°) mit β-Naphthol auf ca. 200° (ULLMANN, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568; *Frdl.* **6**, 464). Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit β-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 250—260° oder bei allmählichem Eintragen von Methylenjodid in ein siedendes Gemisch aus asymm. m-Xylidin und β-Naphthol (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1936). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 152° (U.), 153° (S., C.).

8. ***5.8-Dimethyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylidin mit β-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 250—260° oder bei allmählichem Eintragen von Methylenjodid in ein siedendes Gemisch aus p-Xylidin und β-Naphthol (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1937). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 154° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther und Eisessig. Die Lösung in denaturiertem Alkohol fluoresciert hellblau. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 115°). Gelber Niederschlag.

9. ***6.7-Dimethyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{19}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von asymm. o-Xylidin mit β-Naphthol und Methylenchlorid im Rohr auf 260—270° (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1628). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, schwieriger in Toluol, Äther, Alkohol und Petroläther. Die Lösungen in neutralen Lösungsmitteln sind farblos und fluorescieren blau.

Die gelbliche Lösung in Eisessig fluoresciert blaugrün, die tiefgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine gelblichgrüne Fluorescenz. — $C_{19}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag. — $2C_{19}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 110°). Gelber Niederschlag. — Salicylat $C_{19}H_{15}N + C_7H_6O_3$. Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 164° (korr.).

4. Stammkerne $C_{20}H_{17}N$.

1. ***2-Phenyl-6-[4-methyl-styryl]-pyridin, α-p-Tolyl-β-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol*** $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° (DIERIG, *B.* **35**, 2777). — Nadeln (aus Alkohol), Spieße (aus Äther). F: 113°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazolin (S. 458). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4'-Methyl-6-phenyl-α-stilbazol-dibromid (S. 503). — $C_{20}H_{17}N + HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln. F: 202°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{20}H_{17}N + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 183°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{20}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{20}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3 + 3H_2O$. Nadeln. F: 196°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$

2. ***1.2-Diphenyl-3-α-pyridyl-cyclopropan*** $C_{20}H_{17}N = C_6H_5 \cdot HC \langle CH \cdot C_6H_5 \rangle CH \cdot C_5H_4N$. Über eine Verbindung, der LADENBURG (*B.* **36**, 118) diese Formel zuerteilte, vgl. α-Picolin, S. 234.

3. ***5.7-Diphenyl-4-aza-hydrinden***[1]), ***4.6-Diphenyl-2.3-trimethylen-pyridin*** („Diphenyl-pyrhydrinden") $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 821) und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol oder besser beim Erhitzen dieser Lösung im Rohr auf 120—130° (STOBBE, VOLLAND, *B.* **35**, 3975). Beim Sättigen einer Lösung des Monoxims des 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanons-(2) in Benzol mit Chlorwasserstoff (ST., V.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. — $C_{20}H_{17}N + HCl$. Krystalle. F: 225°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 208—209°.

Hydroxymethylat $C_{21}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C_8H_7N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{20}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5.7-Diphenyl-4-aza-hydrinden mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ST., V., *B.* **35**, 3977). Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240—241° (Zers.).

4. ***9-Benzyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Benzyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{20}H_{17}N = C_6H_4 \langle {CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \atop NH} \rangle C_6H_4$.

10-Methyl-9-benzyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}N = C_6H_4 \langle {CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \atop N(CH_3)} \rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Acridin-jodmethylat in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1755). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Besitzt keine basischen Eigenschaften. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Jod-Lösung ein Perjodid, das beim Erhitzen mit schwefliger Säure in Alkohol in 9-Benzyl-acridin-jodmethylat übergeht.

5. ***5.7.8-Trimethyl-3.4-benzo-acridin*** $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Methylenjodid in ein siedendes Gemisch aus Pseudocumidin und α-Naphthol oder in schlechter Ausbeute beim Eintragen von Paraformaldehyd in ein siedendes Gemisch aus α-Naphthol und Pseudocumidin und Eingießen der Flüssigkeit in Kalilauge (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **91**, 1241). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 162,5°

[1]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

(korr.). Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Eisessig. Die Lösungen fluorescieren. — $2C_{20}H_{17}N + 6Br$. *B.* Aus 5.7.8-Trimethyl-3.4-benzo-acridin und überschüssigem Brom in Eisessig-Benzol. Orangegelbe Krystalle. — $C_{20}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. — $C_{20}H_{17}N + HgCl_2$(?). Gelbe Krystalle. F: 260—263°. — $2C_{20}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 105°). Orangefarbene Krystalle. — Pikrat $C_{20}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 172° (korr.).

6. ***5.7.8-Trimethyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Pseudocumidin und β-Naphthol mit Methylenjodid; in schlechter Ausbeute beim Eintragen von Paraformaldehyd in ein siedendes Gemisch aus β-Naphthol und Pseudocumidin und Eingießen der Flüssigkeit in warme Kalilauge (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **91**, 1244, 1246). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 137° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Äther und Essigester, löslich in Benzol, Toluol und Eisessig. Die Lösungen fluorescieren sehr schwach. — $C_{20}H_{17}N + HI$. Orangegelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 300°. — $C_{20}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag (aus Eisessig). — $2C_{20}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (aus Eisessig). — Pikrat $C_{20}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 262°. Fast unlöslich in Benzol.

5. Stammkerne $C_{21}H_{19}N$.

1. ***9-Äthyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Äthyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{21}H_{19}N = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)(C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$.

10-Methyl-9-äthyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}N = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)(C_6H_5)}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von trocknem 9-Phenyl-acridin-jodmethylat in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid (FREUND, *B.* **37**, 4672). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: ca. 112°. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

2. ***2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10), 2.7-Dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin*** $C_{21}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin beim Erhitzen von p-Toluidin und dessen Hydrochlorid mit Benzaldehyd auf 200—220° (ULLMANN, *B.* **36**, 1020). — Nadeln (aus Benzol oder 50%iger Essigsäure). Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in warmer verdünnter Salzsäure. Besitzt keine basischen Eigenschaften. — Reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

6. 5(oder 7)-Methyl-2.4-diphenyl-chinolin-tetrahydrid-(5.6.7.8), 5(oder 7)-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{21}N$, Formel I oder II.

B. Beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von 1-Methyl-2(oder 4)-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) mit salzsaurem Hydroxylamin oder beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine kalte Lösung des Monoxims des 1-Methyl-2(oder 4)-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanons-(3) in Benzol (STOBBE, *B.* **35**, 3978). — Hellgelbe Prismen oder Tafeln (aus Äther oder Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv blauvioletter Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer verdünnter Schwefelsäure Benzoesäure und andere Produkte. Die Salze werden durch Wasser langsam hydrolysiert. — $2C_{22}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarben. — Pikrat $C_{22}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 192—200°.

Hydroxymethylat $C_{23}H_{25}ON = (CH_3)(C_6H_5)_2C_9H_8N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{24}N\cdot I$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 5(oder 7)-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin mit überschüssigem Methyljodid in äther. Lösung im Rohr auf 100° (ST., *B.* **35**, 3981). Krystalle (aus Wasser). F: 204—206°.

O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}N$.

1. Stammkerne $C_{19}H_{13}N$.

C_6H_5

N

1. ***9-Phenyl-acridin*** $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 260° (BERNTHSEN, *B.* **16**, 767; *A.* **224**, 13). Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Benzonitril auf 230—250° (BER., *A.* **192**, 5, 19; *B.* **15**, 3012). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 1 Mol Diphenylamin und 1 Mol Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (BER., BENDER, *B.* **16**, 1810; BER., *A.* **224**, 28). Beim Erhitzen von Benzoesäure-diphenylamid mit Zinkchlorid auf 260—280° (BER., *B.* **15**, 3013; *A.* **224**, 1, 12). In geringer Menge beim Erhitzen von salzsaurem N.N-Diphenyl-benzamidin auf 240—250° (BER., *A.* **192**, 24; *B.* **15**, 3012). In geringer Menge beim Erhitzen von Diphenylamin mit Zimtsäure und Zinkchlorid auf 240—250° (BER., *B.* **20**, 1552). Aus Diphenylamin-carbonsäure-(2) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Einw. von Aluminiumchlorid auf das Reaktionsprodukt (ULLMANN, *A.* **355**, 319). Bei längerem Erhitzen von 2-Amino-triphenylcarbinol auf den Schmelzpunkt oder besser beim Erwärmen seines Pikrats im Wasserstoffstrom auf 100° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 3200). Beim Erhitzen von 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 515) oder seines Äthyläthers (Syst. No. 3120) über den Schmelzpunkt (DECKER, *B.* **35**, 3077). Bei stärkerem Erhitzen von 2-[Acricyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 3268) (BER., *A.* **224**, 49). Aus 9-Phenyl-acridin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Natronkalk (BONNA, *A.* **239**, 63). Aus 3-Amino-9-[4-amino-phenyl]-acridin (Chrysanilin; Syst. No. 3414) durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung mit heißem absolutem Alkohol (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* **17**, 206; *A.* **226**, 184). — Farblose Blättchen (durch Sublimation) oder gelbe Prismen (aus Alkohol oder aus heißgesättigter Benzol-Lösung). Monoklin prismatisch (CLAUS, BECKENKAMP, *J. pr.* [2] **48**, 222, 224; BECK., *Z. Kr.* **23**, 572; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 816, 817). Krystallisiert bei allmählichem Verdunsten der Benzol-Lösung in blaßgelben Prismen mit Krystallbenzol, die an der Luft rasch verwittern (BER., *A.* **192**, 20; **224**, 15; *B.* **15**, 3012, 3013; CLAUS, BECK.). Krystallisiert aus Chloroform in blaßgelben, chloroformhaltigen, an der Luft rasch verwitternden Krystallen (CLAUS, BECK.; BECK.). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822). F: 181° (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 14; *B.* **20**, 1553; O. FI., KÖ.; DE.), 182° (ULL., *A.* **355**, 319), 182—183° (BAE., VI.). Kp: 403—404° (unkorr.) (BER., *A.* **224**, 15 Anm.). Leicht löslich in Benzol, mäßig leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol (BER., *A.* **192**, 20; **224**, 15). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in konz. Schwefelsäure (BER., BEN.). Die Lösung in Säuren fluoresciert grün (BER., BEN.). Wird aus den Salzen durch Natriumdicarbonat gefällt (ULL., *A.* **327**, 119; DE.). Die Salze werden schon durch Wasser hydrolysiert (BER., BEN.). — Wird von Kaliumpermanganat in wäßriger oder alkalischer Lösung kaum angegriffen (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 16); in schwefelsaurer Lösung entstehen neben anderen Produkten 4-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 3297) und 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3265) (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* **18**, 2706). Oxydation mit Chromsäure in Eisessig: BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 16. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen neben harzigen Substanzen Acridin und Benzol (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 378). Beim Erhitzen mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 16, 25) oder beim Behandeln mit Natriumamalgam in heißem Alkohol (BER., *A.* **224**, 26) bildet sich 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 9-Phenyl-acridin in Chloroform entsteht ein x.x-Dichlor-9-phenyl-acridin (S. 518); dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einw. von Chlorkalk in wäßrig-salzsaurer Lösung (DUNSTAN, OAKLEY, *B.* **39**, 982; vgl. DU., HILDITCH, *Soc.* **91**, 1660). Beim Bromieren von 9-Phenyl-acridin erhält man ein x-Brom-9-phenyl-acridin vom Schmelzpunkt 275° (S. 518) und das Dibromid eines bei 235° schmelzenden x-Brom-9-phenyl-acridins (S. 518) (DU., OA., *B.* **39**, 981; DU., HIL., *Soc.* **91**, 1660, 1664, 1665; vgl. LEHMSTEDT, *B.* **64** [1931], 1239). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält man x.x-Dinitro-9-phenyl-acridin (S. 519) (BER., *A.* **224**, 29; vgl. DU., OA., *B.* **39**, 977) und ein nicht rein isoliertes x.x.x-Trinitro-9-phenyl-acridin (BER., *A.* **224**, 29). Beim Erhitzen von 9-Phenyl-acridin mit rauchender Schwefelsäure auf 140—160° entsteht 9-Phenyl-acridin-disulfonsäure-(x.x) (BER., *A.* **224**, 17, 32). 9-Phenyl-acridin bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 260° sowie beim Schmelzen mit Kali unverändert (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 17). Wird auch durch Destillation über Natronkalk kaum angegriffen (BER., *A.* **192**, 22; **224**, 17). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 70—100° 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumjodid (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 20). Bei der Einw. von Dimethylsulfat bei 150° entsteht 10-Methyl-9-phenyl-acridinium-methylsulfat (ULL., *A.* **327**, 118). Beim Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf ca. 210° bildet sich salzsaures 9-Phenyl-acridin (CLAUS, RICHTER, *B.* **17**, 1596; CLAUS, NIC.). —

$C_{19}H_{13}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) (BER., *B.* **15**, 3013; vgl. CLAUS, NIC.). — $C_{19}H_{13}N + HCl + 3H_2O$. Dunkelrote oktaederförmige Krystalle (aus Wasser) (CLAUS, NIC.). Schmilzt oberhalb 220° (BER., *A.* **192**, 23); schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (BER., *A.* **224**, 17, 18). — Perchlorat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (VOR., *B.* **39**, 2713). — $2C_{19}H_{13}N + H_2CrO_4$. Gelb (DU., OA., *B.* **39**, 977). — Nitrat. Gelbe Nadeln (aus salpetersäurehaltigem Wasser) (BER., *A.* **192**, 24; **224**, 18). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (BER., *A.* **224**, 18). — $2C_{19}H_{13}N + AgNO_3$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin und Silbernitrat in Alkohol (VAUBEL, *Ch. Z.* **25**, 739). Gelbe Nadeln. — $2C_{19}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Fast unlöslich in Wasser (BER., *B.* **15**, 3014; vgl. BER., *A.* **192**, 23). — Pikrat $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3 + \frac{1}{2}C_6H_6$. Braungelbe Tafeln (aus Benzol) (BAE., VI.).

9-Phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin in alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1817; BER., *A.* **224**, 27). Es bildet sich ferner beim Erhitzen von 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 2008). Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-Phenyl-acridin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 70—100° (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 20). Das methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Zusatz von Dimethylsulfat zu einer Lösung von 9-Phenyl-acridin in Nitrobenzol bei 150° (ULLMANN, *A.* **327**, 118). Das Salz der p-Toluolsulfonsäure erhält man bei kurzem Kochen von 9-Phenyl-acridin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Nitrobenzol (ULL., WENNER, *A.* **327**, 122). Die Carbinolbase entsteht beim Zersetzen der Salze mit Alkalien (DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 196; *B.* **35**, 3069; CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 126), warmer Soda-Lösung (HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3125) oder Silberoxyd (CLAUS). Kinetik der Bildung der Carbinolbase aus den Salzen durch Alkalien: HANTZSCH, KALB; vgl. hierzu ASTON, *Am. Soc.* **53** [1931], 1466; AST., MONTGOMERY, *Am. Soc.* **53**, 4298. Die Carbinolbase erhält man auch beim Behandeln von N-Methyl-acridon mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 576). — Die Carbinolbase krystallisiert aus Benzol in farblosen Tafeln (DE., *J. pr.* [2] **45**, 197); triklin pinakoidal (SIOMA, *B.* **35**, 3068; *Z. Kr.* **39**, 613; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 818, 820). Krystallisiert aus Aceton in acetonhaltigen, leicht verwitternden Krystallen (DE., *B.* **35**, 3068). F: 139—140° (BER., *B.* **25**, 1746), 140° (DE., *J. pr.* [2] **45**, 197; *B.* **35**, 3070; DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 270). Lichtabsorption in Äther, Chloroform und Methylalkohol im Ultraviolett: DOB., TIN. Die Carbinolbase ist unlöslich in Wasser (DE., *J. pr.* [2] **45**, 198; HANTZSCH, KALB), leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol (DE., *J. pr.* [2] **45**, 198). Die Lösungen in Äther und Chloroform sind farblos (DOB., TIN.). Die farblose Lösung in Alkohol wird beim Erwärmen gelb (DE., *B.* **35**, 3071, 3072; vgl. DOB., TIN.). Die Carbinolbase löst sich in Säuren, auch in kalter verdünnter Essigsäure, mit gelber Farbe unter Rückbildung der Acridiniumsalze (DE., *B.* **35**, 3070). Auch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorchloride erzeugen die entsprechenden Acridiniumsalze (HANTZSCH, KALB). Über die Bildung eines ziemlich beständigen, leicht löslichen Carbonats, dessen wäßr. Lösung Seide gelb färbt, vgl. DE., *B.* **35**, 3071. Die verd. Lösungen der Salze fluorescieren grün (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 23; vgl. DOB., TIN.). Die Salze werden durch Wasser nicht hydrolysiert (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 20, 22). — Die Carbinolbase färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt rot und zersetzt sich bei ca. 170° unter Bildung von 9-Phenyl-acridin und anderen Produkten (DE., *B.* **35**, 3077). Das Jodid zerfällt beim Erhitzen in 9-Phenyl-acridin und Methyljodid (BER., *A.* **224**, 20). Die Carbinolbase ist gegen Oxydations- und Reduktionsmittel beständig (DE., *J. pr.* [2] **45**, 199; HANTZSCH, KALB). Das Chlorid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte eine Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N$ (S. 516) (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* **18**, 2709; vgl. GRAEBE, LAGODZINSKI, *B.* **25**, 1734), bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 27). Beim Eintragen einer konz. Lösung des Chlorids in Natriumhydrosulfid-Lösung erhält man 10-Methyl-9-mercapto-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin; mit Thiophenol in Natronlauge entsteht 10-Methyl-9-phenylmercapto-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 880). Bei der Einw. von überschüssiger Alkalisulfit-Lösung auf die Salze bildet sich 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-sulfonsäure-(9) (HA., *B.* **42**, 79). Verhalten der Salze gegen wäßr. Ammoniak: DE., BECKER, *B.* **46** [1913], 974; vgl. HA., K.; DE., *B.* **35**, 3069. Die Carbinolbase liefert mit Hydroxylamin in trocknem Äther 10-Methyl-9-hydroxylamino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3446), mit 4-Amino-dimethylanilin 10-Methyl-9-[4-dimethylamino-anilino]-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3401) (GADAMER, *Ar.*

243, 19, 45, 46; vgl. GA., *J. pr.* [2] **84** [1911], 819). Die Carbinolbase geht beim Umlösen aus Alkohol in 10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin über (DE., *J. pr.* [2] **45**, 195, 199; BER., *B.* **25**, 1746; HA., K.; vgl. BER., *B.* **16**, 1812; *A.* **224**, 20). Bei der Einw. von wasserfreier Blausäure in Benzol-Lösung oder beim Behandeln mit Blausäure in wäßrig-alkoholischer Lösung bleibt die Carbinolbase unverändert; eine wäßr. Lösung des Jodids scheidet beim Zusatz von Kaliumcyanid allmählich 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin ab (HA., K.; vgl. KAU., AL.). Das Jodid liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesium-jodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 10-Methyl-9-äthyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (FREUND, *B.* **37**, 4672). — Chlorid $C_{20}H_{16}N\cdot Cl + H_2O$. *B.* s. S. 515. Entsteht auch beim Digerieren einer wäßr. Lösung des Jodids mit Silberchlorid (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 2006). Grüngelbes Pulver (aus Alkohol und Äther). Wird bei 140° wasserfrei und ist dann rein gelb (HANTZSCH, *B.* **42**, 76; vgl. KEHRMANN, STAHRFOSS, *B.* **50** [1917], 25). Zersetzt sich bei 225° (HA.), 225—226° (KAU., AL.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Chloroform, Anilin, Pyridin und Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (HA., *B.* **42**, 76). Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol und Chloroform: HA., *B.* **42**, 76; vgl. HA., O. K. HOFMANN, *B.* **44** [1911], 1781. Lichtabsorption in Wasser, Alkohol und Chloroform: HA., *B.* **42**, 83, 84, 85. Elektrische Leitfähigkeit: HA., KALB, *B.* **32**, 3121. — Bromid $C_{20}H_{16}N\cdot Br + H_2O$. *B.* Aus der Carbinolbase und Bromwasserstoffsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung (HA., *B.* **42**, 76). Grüngelb; wird bei ca. 120° wasserfrei und ist dann ockergelb (HA.; vgl. KEHR., STAHR.). Zersetzt sich bei 230°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin (HA.). Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol und Chloroform: HA.; vgl. HA., HOF. — Jodid $C_{20}H_{16}N\cdot I$. *B.* s. o. Entsteht auch aus der Carbinolbase und Methyljodid bei 100° (DECKER, *B.* **35**, 3079). Fast schwarze Krystalle (aus Alkohol) (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1812; BER., *A.* **224**, 20; HA., *B.* **42**, 77; vgl. HA., *B.* **44** [1911], 1811; KEHR., STAHR.). Monoklin prismatisch (OSANN, *B.* **19**, 426; *Z. Kr.* **14**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 816, 820). Unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser, Aceton und Benzol, leichter in Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin (HA., *B.* **42**, 77; vgl. BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 20). Kryoskopisches Verhalten in Diphenylamin: TINKLER, *Soc.* **95**, 924. Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol: HA., *B.* **42**, 77; in Chloroform: HA., HOF.; vgl. HA., *B.* **42**, 77; TIN., *Soc.* **95**, 922. Lichtabsorption in Wasser, Alkohol und Chloroform im sichtbaren Spektrum: HA., *B.* **42**, 83, 84, 85. Lichtabsorption im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 272. — $C_{20}H_{16}N\cdot I + 2I$. *B.* Aus der Carbinolbase oder aus dem vorangehenden Jodid und Jod in Chloroform (DE., *B.* **35**, 3078). Tafeln (aus Chloroform), die im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden Licht rot erscheinen (DE., *B.* **35**, 3078). Kann mit 1 Mol Krystallchloroform erhalten werden (DE., *B.* **35**, 3078). Rhombisch (JERSCHOFF, *Z. Kr.* **42**, 284; *C.* **1905** I, 504). F: 148—150°; unlöslich in Wasser (DE., *B.* **35**, 3078). — Sulfite. $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + CHCl_3$ (KEHR., STAHR., *B.* **50**, 27; vgl. HA., *B.* **49** [1916], 2172; **50** [1917], 1206, 1209, 1213). *B.* Beim Stehenlassen des Sulfits $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 3H_2O$ (s. u.) in Chloroform-Lösung (HA., *B.* **42**, 78). Braune Nadeln; fast unlöslich in Chloroform (HA., *B.* **42**, 78). — $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + H_2O$ (KEHR., STAHR.; vgl. HA., *B.* **49** [1916], 2170, 2171; **50** [1917], 1206, 1213). *B.* Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf die Carbinolbase in wasserfreiem Äther oder in Essigester (HA., *B.* **42**, 79). Braun. — $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 3H_2O$ (KEHR., STAHR.; vgl. HA., *B.* **49** [1916], 2170; **50** [1917], 1206, 1213). *B.* Beim Zusatz der berechneten Menge Natriumsulfit zu der Lösung eines 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumsalzes (HA., *B.* **42**, 77). Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf die Carbinolbase in Benzol oder feuchtem Äther (HA., *B.* **42**, 79). Bei der Einw. von Wasser auf die Alkalisalze der 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-sulfonsäure-(9) (HA., *B.* **42**, 80). Fast schwarze Tafeln mit olivgrünem Strich (aus Alkohol); sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Pyridin (HA., *B.* **42**, 77, 78). Geht in Chloroform-Lösung in das braune, chloroformhaltige Sulfit $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + CHCl_3$ (s. o.), in alkoh. Lösung in alkoholhaltiges Sulfit über (HA., *B.* **42**, 78; **49** [1916], 2171, 2172; vgl. KEHR., STAHR.; HA., *B.* **50** [1917], 1211, 1213). — $(C_{20}H_{16}N)_2SO_4 + 3C_{20}H_{16}N\cdot O\cdot SO_3H$ (?). *B.* Bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer alkoh. Lösung der Carbinolbase (HA., *B.* **42**, 75). Gelbe Nadeln. — Nitrat. Gelbe Nadeln (BER., BEN.; BER., *A.* **224**, 23; HA., *B.* **42**, 75). Zersetzt sich bei 228° (HA., *B.* **42**, 75). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (HA., *B.* **42**, 75). Lichtabsorption in wäßr. Lösung: HA., *B.* **42**, 83. — $C_{20}H_{16}N\cdot Cl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 231° (KAU., AL.). — $2C_{20}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 230° zu einer roten Flüssigkeit (KAU., AL.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{20}H_{16}N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (ULLMANN, *A.* **327**, 118, 119). — Pikrat $C_{20}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Chloroform). F: 173°; sehr schwer löslich in Benzol und Äther (BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 577). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_{20}H_{16}N\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbgrüne Blättchen. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (ULL., WENNER, *A.* **327**, 122).

Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N$. *B.* Bei der Oxydation von 9-Phenyl-acridin-chlormethylat mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* **18**, 2709; vgl. GRAEBE,

Lagodzinski, *B.* **25**, 1734). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (C., N.). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform (C., N.). Löslich in Säuren (C., N.). — $NaC_{19}H_{10}O_2N + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (C., N.). — $Ba(C_{19}H_{10}O_2N)_2 + 5H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (C., N.).

10-Methyl-9-mercapto-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}NS$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(SH)}{N(CH_3)}>C_6H_4$ s. Syst. No. 3120.

9-Phenyl-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. 10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-Phenyl-acridin mit Äthyljodid auf 120° (Schmid, Decker, *B.* **39**, 937). Die Carbinolbase erhält man durch Zufügen von Alkalien zu einer wäßr. Lösung des Jodids (Sch., D.). — Die Carbinolbase bildet farblose Würfel (aus Toluol); F: 136—137°; löslich in Aceton, Äther und Chloroform (Sch., D.). — Beim Kochen der Carbinolbase mit Alkohol entsteht 10-Äthyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Sch., D.). Das Jodid liefert mit Kaliumcyanid in heißer wäßriger Lösung 10-Äthyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (Kaufmann, Albertini, *B.* **42**, 2007). — Jodid $C_{21}H_{18}N \cdot I$. Dunkelrote Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 220° (K., A.), ca. 223° (Zers.) (Sch., D.; vgl. D., *B.* **38**, 1155). — Pikrat $C_{21}H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (Sch., D.).

I. [Strukturformel: C_6H_5; N; HO C_2H_5] II. [Strukturformel: $C(C_6H_5)(OH)$; $N(C_2H_5)$]

9-Phenyl-acridin-hydroxyphenylat, 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd bezw. 9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}ON$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Die Carbinolbase entsteht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf N-Phenyl-acridon und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (Ullmann, Maag, *B.* **40**, 2520). — Die Carbinolbase krystallisiert in farblosen Prismen (aus Ligroin); F: 178°; leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und heißem Ligroin (U., M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert intensiv grün (U., M.). Die gelbe essigsaure Lösung wird durch Natriumdicarbonat nicht gefällt, durch Ammoniak allmählich entfärbt (U., M.). — Die Carbinolbase liefert beim Kochen mit Methylalkohol 9-Methoxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (U., M.). — Chloride. $C_{25}H_{18}N \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Salzes $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$ (s. u.) im Vakuum auf 150° (Gomberg, Cone, *A.* **370**, 207). Gelb. Sehr leicht löslich in Chloroform. — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + 2CHCl_3$. Gelbe Plättchen (aus Chloroform + Benzol). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, löslich in Alkohol und Nitrobenzol (G., C.). — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + CH_3 \cdot CO_2H + 2C_6H_6$. *B.* Aus der Carbinolbase und Acetylchlorid in Benzol (G., C.). Gelbe Krystalle. — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung der Carbinolbase in Benzol und Einleiten von Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch (G., C.). Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + 2HCl$. *B.* Beim Aufbewahren des Essigsäure und Benzol enthaltenden Salzes in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre bei 100° (G., C.). Verliert leicht 1 Mol Salzsäure. — Jodid $C_{25}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus der Carbinolbase und Kaliumjodid in heißer, sehr verd. Essigsäure (U., M.). Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Aus der Carbinolbase und Platinchlorid in salzsaurer Lösung (U., M.). Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

III. [Strukturformel: C_6H_5; N; HO C_6H_5] IV. [Strukturformel: $C(C_6H_5)(OH)$; $N(C_6H_5)$]

9-[4-Chlor-phenyl]-acridin $C_{19}H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot C_{13}H_8N$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzoesäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 180—200° (Dunstan, Hilditch, *Soc.* **91**, 1661). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt nicht unterhalb 270°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig mit grüner Fluorescenz. Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz, die beim Verdünnen stark abgeschwächt wird. — $C_{19}H_{12}NCl + 2Br$. *B.* Aus 9-[4-Chlor-phenyl]-acridin und Brom in Eisessig (D., H.). Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 176°. Die Lösung in Toluol fluoresciert stark dunkelgrün, die Lösung in Alkohol nur schwach. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt starke Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser schwächer wird. Mit Dimethylsulfat entsteht das methylschwefelsaure Salz des 9-[4-Chlor-phenyl]-acridinhydroxymethylats. — $2C_{19}H_{12}NCl + H_2CrO_4$ (bei 100°). Gelb. Schmilzt nicht unterhalb 250°. — $2C_{19}H_{12}NCl + 4Br + H_2Cr_2O_7$. Gelb, amorph. Erweicht bei 200—205°. — $2C_{19}H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 267—270°. — Pikrat $C_{19}H_{12}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 230° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C_{13}H_8N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-[4-Chlor-phenyl]-acridin mit Methyljodid in Methylalkohol im Rohr auf 130° (D., H., *Soc.* **91**, 1662). Das methylschwefelsaure Salz erhält man beim Behandeln des Dibromids des 9-[4-Chlor-phenyl]-acridins $C_{19}H_{12}NCl + 2Br$ mit Dimethylsulfat (D., H.). — Beim Fällen der alkoh. Lösung des Jodids mit Kaliumhydroxyd entsteht die Carbinolbase (gelb, amorph). — Jodid $C_{20}H_{15}ClN\cdot I$. Dunkelrote Krystalle. F: 192°. Löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert intensiv grün. — Methylschwefelsaures Salz $C_{20}H_{15}ClN\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 220°.

x.x-Dichlor-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{11}NCl_2 = C_6H_5\cdot C_{13}H_6Cl_2N$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung oder beim Behandeln mit Chlorkalk in salzsaurer Lösung (Dunstan, Oakley, *B.* **39**, 982; vgl. D., Hilditch, *Soc.* **91**, 1660). — Nadeln (aus Chloroform) (D., O.).

9-[4-Brom-phenyl]-acridin $C_{19}H_{12}NBr = C_6H_4Br\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-benzoesäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 220—230° (Dunstan, Stubbs, *B.* **39**, 2402). — Grüngelbe Prismen (aus Toluol). F: 234° (unkorr.) (D., St.). Leicht löslich in Benzol, Toluol und Essigsäure, löslich in Methyl- und Äthylalkohol; die Lösungen fluorescieren (D., St.). — Liefert mit Methyljodid in Methylalkohol das entsprechende Jodmethylat; wird aber von Dimethylsulfat nicht angegriffen (D., St.). — Dibromid $C_{19}H_{12}NBr + 2Br$. *B.* Beim Kochen von 9-[4-Brom-phenyl]-acridin mit Brom in Eisessig (D., Hilditch, *Soc.* **91**, 1663). Braune Krystalle. F: 212°; schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe ohne Fluorescenz; leicht löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Fluorescenz. Bei Einw. von Dimethylsulfat wird das addierte Brom abgespalten. — Hydrochlorid. Grünliche Blättchen. F: 267°; schwer löslich in Wasser (D., St.). — $2C_{19}H_{12}NBr + H_2CrO_4$. Bräunlichgelb, amorph. Schmilzt noch nicht bei 250° (D., St.). — $2C_{19}H_{12}NBr + 4Br + H_2Cr_2O_7$. Hellgelb, amorph. Zersetzt sich bei 210—215° (D., H.). — Nitrat. Olivgrüne Blättchen. F: 172°; schwer löslich in Wasser (D., St.). — $2C_{19}H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Schmilzt noch nicht bei 270° (D., St.). — Pikrat des Dibromids $C_{19}H_{12}NBr + 2Br + C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Krystalle. F: 255° (Zers.) (D., H.).

Hydroxymethylat $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C_{13}H_8N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{15}BrN\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 9-[4-Brom-phenyl]-acridin mit Methyljodid in Methylalkohol im Rohr auf 130° (Dunstan, Stubbs, *B.* **39**, 2403). Dunkelrote Krystalle. F: ca. 240° (Zers.). Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

x-Brom-9-phenyl-acridin vom Schmelzpunkt 275° $C_{19}H_{12}NBr = C_6H_5\cdot C_{13}H_7BrN$. *B.* Beim Bromieren von 9-Phenyl-acridin (Dunstan, Oakley, *B.* **39**, 981). — Gelbe Nadeln. F: 275° (D., Hilditch, *Soc.* **91**, 1665). Die Lösungen fluorescieren nicht (D., O.). Ist gegen Wasser beständig (D., O.).

Hydroxymethylat $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot C_{13}H_7BrN(CH_3)\cdot OH$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{20}H_{15}BrN\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des x-Brom-9-phenyl-acridins vom Schmelzpunkt 275° mit Dimethylsulfat (Dunstan, Hilditch, *Soc.* **91**, 1665). Gelbe Prismen. F: 210°. Löslich in Toluol, Alkohol und verd. Schwefelsäure ohne Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert hellgrün.

x-Brom-9-phenyl-acridin vom Schmelzpunkt 235° $C_{19}H_{12}NBr = C_6H_5\cdot C_{13}H_7BrN$. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-acridin mit Brom in Eisessig und Erhitzen des entstandenen Dibromids $C_{19}H_{13}NBr + 2Br$ mit Dimethylsulfat (Dunstan, Hilditch, *Soc.* **91**, 1664, 1665). — Gelbe Krystalle. F: 235°. Leicht löslich in Alkohol, Toluol und verd. Schwefelsäure mit schwacher Fluorescenz. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist rot und fluoresciert intensiv grün. — Dibromid $C_{19}H_{12}NBr + 2Br$. Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 180°. Löslich in Alkohol und Essigsäure mit schwacher Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert hellgrün. — $2C_{19}H_{12}NBr + 4Br + H_2Cr_2O_7$. Braun, amorph. Zersetzt sich bei 175°. — Pikrat des Dibromids $C_{19}H_{12}NBr + 2Br + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 214°.

2-Nitro-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit Anilin unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 300). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 5-Nitro-2-anilino-benzophenon in siedendem Eisessig (U., E.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren schwach grün. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert sehr schwach grün. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure erhält man 2-Amino-9-phenyl-acridin.

2.4-Dinitro-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-2-anilino-benzophenon mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 362). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in siedendem Chloroform, Benzol und Eisessig. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure sind orangegelb und fluorescieren nicht. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4-Diamino-9-phenyl-acridin.

x.x-Dinitro-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{11}O_4N_3 = (C_6H_5)(O_2N)_2C_{13}H_6N$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Salpetersäure (D: 1,4) auf 1 Mol 9-Phenyl-acridin in konz. Schwefelsäure (BERNTHSEN, *A.* **224**, 29). Bei der Einw. von Kaliumnitrat auf 9-Phenyl-acridin in konz. Schwefelsäure (DUNSTAN, OAKLEY, *B.* **39**, 977). — Hellgelb. Schwer löslich in Alkohol (B.). Löslich in heißer Salzsäure (B.; D., O.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure entsteht x.x-Diamino-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3414) (D., O.).

2. ***2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin*** („α-Phenyl-α-naphthochinolin") $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 115). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit schwach grüner Fluorescenz. Die Lösung in heißem Amylalkohol erscheint im durchfallenden Licht orangegelb, im reflektierten Licht intensiv grün. Schwer löslich in verd. Mineralsäuren, leicht in warmen konzentrierten Mineralsäuren und in Eisessig; wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. — Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung kaum angegriffen, in schwefelsaurer Lösung leicht oxydiert. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin. — $2C_{19}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerot. Löslich in heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{19}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelb. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 167°.

3. ***2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin*** („α-Phenyl-β-naphthochinolin") $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1231; CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II [1914], 263; *G.* **46** I [1916], 136, 139; CI., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 265. — *B.* Aus 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen für sich (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 133; SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **143**, 467; *A. ch.* [8] **13**, 391, 393) oder mit Natronkalk (D., K.). Neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) beim Kochen von 2-Phenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit alkoh. Kalilauge (S., M., *C. r.* **143**, 466; *A. ch.* [8] **13**, 388, 392; vgl. S., CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 298). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4) oder ihrem Anhydrid mit Natronkalk (S., M., *C. r.* **143**, 430; *A. ch.* [8] **13**, 393). — Farblose Nadeln (aus Alkohol und Äther) oder Blättchen (aus Alkohol oder Alkohol und Äther). F: 188° (D., K.), 189° (S., Co.; S., M.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln (D., K.). Siedet oberhalb 300° (S., M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (D., K.; S., M.), sehr leicht löslich in Essigsäure (S., M.). Die Lösungen fluorescieren blau (S., M.). Löst sich in warmen konzentrierten Mineralsäuren mit blaugrüner Fluorescenz (D., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 190° das entsprechende Jodäthylat (orangegelbe Blättchen. F: 232°; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther) (D., K.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (S., M.). — $2C_{19}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (D., K.; S., M.). — $2C_{19}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser (D., K.; S., M.). — Pikrat $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 250° (Zers.) (D., K.; S., M.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D., K.). — Salz der Trichloressigsäure $C_{19}H_{13}N + 2C_2HO_2Cl_3$. Farblose Nadeln (S., M.).

4. ***3-Phenyl-5.6-benzo-chinolin*** („β-Phenyl-β-naphthochinolin") $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 3-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHE, *B.* **42**, 4082). — Nadeln mit 2 H_2O (aus wäßr. Aceton oder Äthylacetat und Alkohol). Schmilzt bei 111° unter Aufschäumen.

5. ***9-Phenyl-phenanthridin*** $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-diphenyl mit der 3—4-fachen Menge Zinkchlorid auf 250—300° (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1183, 1187). Aus 2-Amino-diphenyl beim Erhitzen mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid (P., H.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109°. Siedet ober-

halb 400°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, etwas löslich in heißem Wasser. Die Lösungen in Mineralsäuren fluorescieren violett. Die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{19}H_{13}N + HCl$. B. Beim Zusatz von Äther zur Lösung des wasserhaltigen Hydrochlorids in absol. Alkohol (P., H.). Nadeln. F: 220°. — $C_{19}H_{13}N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 95—96°. Verliert bei 110° das Krystallwasser und den Chlorwasserstoff. — Nitrat. Nadeln. F: 205°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: ca. 220°. — $2C_{19}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.).

6. ***2-β-Naphthyl-chinolin*** $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Amino-benzaldehyd mit Methyl-β-naphthylketon in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (ELIASBERG, FRIEDLAENDER, B. 25, 1752, 1755). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

N · $C_{10}H_7$

7. ***[Diindeno-1′.2′:2.3;2″.1″:5.6-pyridin]***[1], ***2.3(CH₂); 5(CH₂).6-Dibenzylen-pyridin*** $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3′.3″-Dioxy-[diindeno-1′.2′:2.3; 2″.1″:5.6-pyridin] (Syst. No. 3144) oder von 2.3(CO); 5(CO).6-Dibenzoylen-pyridin (Syst. No. 3230) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 170° (ERRERA, G. 33 I, 426). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205°. Unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Pyridin. Die alkoh. Lösung des Hydrochlorids fluoresciert schwach violett. — Pikrat $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 260°.

CH_2 CH_2 N

2. Stammkerne $C_{20}H_{15}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-indol, α.β-Diphenyl-indol*** $C_{20}H_{15}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{NH}>C \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Benzoin mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid oder besser von salzsaurem Anilin (JAPP, MURRAY, B. 26, 2638, 2640; Soc. 65, 889, 891, 892). Aus Desoxybenzoin-phenylhydrazon beim Schmelzen mit Zinkchlorid oder beim Kochen mit starker alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, A. 236, 135, 136; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; Frdl. 1, 153). Beim Erhitzen von ms-Anilino-desoxybenzoin mit salzsaurem Anilin (LACHOWICZ, M. 15, 402; vgl. L., M. 14, 282; BISCHLER, FIREMAN, B. 26, 1340; J., M.). Neben 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol beim Erhitzen von ms-Anilino-desoxybenzoin mit salzsaurem p-Toluidin oder von ms-p-Toluidino-desoxybenzoin mit salzsaurem Anilin (L., M. 15, 402, 403; vgl. L., M. 14, 285, 290; B., FIR.; J., M.) — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin); F: 122° bis 123° (E. FI.), 123—124° (B., FIR.; J., M.), 125° (L.). Krystalle mit $1 C_3H_6O$ (aus Aceton), die an der Luft verwittern und zwischen 80° und 90° schmelzen (J., M.). Destilliert unzersetzt (E. FI.). Unlöslich in Wasser (E. FI.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Ligroin, leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Eisessig (B., FIR.; vgl. E. FI.). Die Lösungen fluorescieren blau (E. FI.; B., FIR.; J., M.). — Gibt keine Fichtenspanreaktion (E. FI.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit intensiv blaugrün (J., M.). Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und etwas Zinkchlorid auf 100° entsteht eine violette Färbung (J., M.). — Pikrat $C_{20}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Benzol). F: 154° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (B., FIR.).

1-Methyl-2.3-diphenyl-indol $C_{21}H_{17}N = C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{N(CH_3)}>C \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von ms-Brom-desoxybenzoin mit Methylanilin (BISCHLER, FIREMAN, B. 26, 1345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Pikrat $C_{21}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin. Wird durch warmes Wasser oder Alkohol leicht zersetzt.

2. ***9-Benzyl-acridin*** $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Phenylessigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—200° (DECKER, HOCK, B. 37, 1565). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 173°. Sublimierbar. Leicht löslich in Säuren mit gelbgrüner Fluorescenz. — Pikrat $C_{20}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: ca. 230°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

$CH_2 \cdot C_6H_5$ N

[1]) *Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.*

Hydroxymethylat, 10-Methyl-9-benzyl-acridiniumhydroxyd $C_{21}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht aus 9-Benzyl-acridin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° oder beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 120° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1565, 1566). Entsteht auch beim Kochen von 10-Methyl-9-benzyl-9.10-dihydro-acridin mit Jod in Alkohol und Erhitzen des entstandenen Perjodids mit schwefliger Säure in Alkohol (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1755). — Die Lösungen der Salze fluorescieren stark grüngelb und werden durch Dicarbonat nicht entfärbt (D., H.). Natronlauge erzeugt 10-Methyl-9-benzal-9.10-dihydro-acridin (s. u.) (D., H.). — Jodid $C_{21}H_{18}N\cdot I$. Rote Nadeln (F., B.), dunkelrote Würfel (D., H.). Zersetzt sich bei 230—235° (F., B.). — Pikrat $C_{21}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 189° (Zers.) (D., H.).

$CH_2\cdot C_6H_5$ … N … HO CH_3

Anhydroderivat, 10-Methyl-9-benzal-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf die Salze des 10-Methyl-9-benzyl-acridinium-hydroxyds (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1566). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf N-Methyl-acridon (D., PSCHORR, *B.* **37**, 3398). — Hellgelbe Würfel (aus Benzol und Ligroin). F: 141° (D., H.; D., P.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Ligroin und Petroläther (D., H.). Die Lösungen sind gelb und fluorescieren nicht (D., H.). — Liefert mit Säuren (auch verd. Essigsäure) die Salze des 10-Methyl-9-benzyl-acridinium-hydroxyds zurück (D., H.; vgl. D., *B.* **38**, 2501). Beim Aufbewahren an feuchter Luft bilden sich N-Methyl-acridon und Benzaldehyd (D., H.).

$C(:CH\cdot C_6H_5)$ … $N(CH_3)$

3. ***9-o-Tolyl-acridin*** $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 240—260° (SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 934). — Krystalle (aus Toluol). F: 212°. — Pikrat $C_{20}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Prismen (aus Alkohol). F: 226°.

$C_6H_4\cdot CH_3$ … N

9-o-Tolyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-o-tolyl-acridiniumhydroxyd bezw. 10-Methyl-9-oxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-o-Tolyl-acridin mit Dimethylsulfat auf 160—170° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (SCH., D., *B.* **39**, 934). Die Carbinolbase erhält man durch Fällen der wäßr. Lösung der Salze mit Alkalien (SCH., D.). — Die Carbinolbase schmilzt bei 149°, ist sehr zersetzlich und gibt beim Aufkochen mit Methylalkohol 10-Methyl-9-methoxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3120). — Jodid $C_{21}H_{18}N\cdot I$. Dunkelrote Nadeln. F: 237° (Zers.). — Pikrat. F: 161°.

I. $C_6H_4\cdot CH_3$ … N … HO CH_3 II. $C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)$ … $N(CH_3)$

4. ***9-m-Tolyl-acridin*** $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluylsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 240—260° (SCH., D., *B.* **39**, 935). — Gelbe Krystalle. F: 165°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme.

$C_6H_4\cdot CH_3$ … N

9-m-Tolyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-m-tolyl-acridiniumhydroxyd bezw. 10-Methyl-9-oxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON$, Formel III bezw. IV.

III. $C_6H_4\cdot CH_3$ … N … HO CH_3 IV. $C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)$ … $N(CH_3)$

Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-m-Tolyl-acridin mit Dimethylsulfat auf 140° bis 160° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (SCH., D., *B.* **39**, 935). Die Carbinolbase erhält man durch Fällen wäßr. Lösungen der Salze mit Alkalien (SCH., D.). — Die Carbinolbase krystallisiert aus Ligroin in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 122°, die sich an der Luft allmählich, schneller beim Erwärmen auf 60—100° grün färben. — Jodid $C_{21}H_{18}N\cdot I$. Dunkelviolette Prismen. F: 232°. — Pikrat $C_{21}H_{18}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Prismen. F: 178°. Löslich in heißem Alkohol.

5. ***9-p-Tolyl-acridin*** $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 220—260° (SCH., D., *B.* **39**, 936). — Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 189—190°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. Braune Prismen. F: 226°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

$C_6H_4 \cdot CH_3$ ... N

9-p-Tolyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-p-tolyl-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Methyl-9-oxy-9-p-tolyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{21}H_{19}ON$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 9-p-Tolyl-acridin mit Methyljodid im Rohr auf 100—120° (SCH., D., *B.* **39**, 936). Die Carbinolbase erhält man aus dem Jodid durch Fällen seiner wäßr.

I. $C_6H_4 \cdot CH_3$ ... N ... HO CH₃ II. $C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH)$ ... $N(CH_3)$

Lösung mit Alkalien (SCH., D.). — Die Carbinolbase krystallisiert aus Benzol in Würfeln vom Schmelzpunkt 144°; bei höherer Temperatur wird die Schmelze kirschrot. — Jodid $C_{21}H_{18}N \cdot I$. Rubinrote Nadeln (aus Wasser). F: 243° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol mit brauner Farbe, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 202°. Löslich in heißem Alkohol.

6. ***2-Methyl-9-phenyl-acridin*** $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-diphenylamin mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 260° (BONNA, *A.* **239**, 60). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 135—136°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Die verd. Lösungen fluorescieren grünlichblau. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 9-Phenyl-acridin-carbonsäure-(2). — $C_{20}H_{15}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). — $2C_{20}H_{15}N + H_2SO_3$. Krystalle (aus Alkohol). — Pikrat $C_{20}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

C_6H_5 ... CH_3 ... N

7. ***2-Methyl-3-phenyl-5.6-benzo-chinolin*** („β-Phenyl-β-naphthochinaldin") $C_{20}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methyl-3-phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHE, *B.* **42**, 4081). — Gelbliche Prismen mit $1H_2O$ (aus Äthylacetat und Alkohol). Schmilzt bei 101° unter Aufschäumen. Die verd. Lösung des Sulfats fluoresciert intensiv blau.

C_6H_5 ... N ... CH_3

3. Stammkerne $C_{21}H_{17}N$.

1. ***2.6-Distyryl-pyridin, Dibenzal-α.α'-lutidin*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-6-styryl-pyridin beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 225° (SCHUSTER, *B.* **25**, 2398, 2403; vgl. LADENBURG, *B.* **36**, 118; SHAW, *Soc.* **125** [1924], 2363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167,5° (SCH.), 164° (L.; SH.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; etwas löslich in Alkalien (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° 2.6-Di-β-phenäthyl-pyridin (SCH.). — Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht ein Dinitroderivat $C_{21}H_{15}O_4N_3$ [gelbbraun, krystallinisch. F: 112°; sehr schwer löslich] (L.). — $C_{21}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 270°; löslich in Alkohol (SCH.). — $C_{21}H_{17}N + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 193°; fast unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (SCH.). — $2C_{21}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 270° (SCH.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 220° (Zers.) (SCH.).

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot$ ... N ... $\cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

2.6-Bis-[4-nitro-styryl]-pyridin, Bis-[4-nitro-benzal]-α.α'-lutidin $C_{21}H_{15}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2C_5H_3N$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2.6-Dimethyl-pyridin und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 160—170° (WERNER, *B.* **36**, 1687). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.6-Bis-[4-amino-styryl]-pyridin. Bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff bildet sich 2.6-Bis-[α.β-dibrom-β-(4-nitro-phenyl)-äthyl]-pyridin. — $C_{21}H_{15}O_4N_3 + HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 263° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{15}O_4N_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{21}H_{15}O_4N_3 + HCl + HgCl_2$.

Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{21}H_{15}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250°. — Pikrat $C_{21}H_{15}O_4N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 246°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***3-Phenyl-2-benzyl-indol, β-Phenyl-α-benzyl-indol*** $C_{21}H_{17}N = C_6H_4{<}{C(C_6H_5) \atop NH}{>}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylketon-phenylhydrazon mit alkoh. Salzsäure (TRENKLER, *A.* **248**, 113). — Säulen (aus Ligroin). F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig.

3. ***5-Methyl-2.3-diphenyl-indol*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzoin mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 891, 896). Beim Erhitzen von ms-p-Toluidino-desoxybenzoin mit salzsaurem p-Toluidin (LACHOWICZ, *M.* **15**, 403; vgl. L., *M.* **14**, 288; BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1343; J., M.). Neben 2.3-Diphenyl-indol beim Erhitzen von ms-p-Toluidino-desoxybenzoin mit salzsaurem Anilin oder von ms-Anilino-desoxybenzoin mit salzsaurem p-Toluidin (L., *M.* **15**, 402, 403; vgl. L., *M.* **14**, 285, 290; B., F.; J., M.). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin und Alkohol) vom Schmelzpunkt 152—153° (J., M.), 153° (B., F.), 155—156° (L.). Krystalle mit $1C_3H_6O$ (aus Aceton), die an der Luft rasch verwittern (J., M.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Eisessig; die Lösungen fluorescieren blau (B., F.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit intensiv blaugrün (J., M.). Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und etwas Zinkchlorid auf 100° entsteht eine violette Färbung, die in intensives Rot übergeht (J., M.). — Pikrat $C_{21}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin (B., F.).

4. ***7-Methyl-2.3-diphenyl-indol*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzoin mit o-Toluidin in Gegenwart von Zinkchlorid oder besser salzsaurem o-Toluidin (JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2641; *Soc.* **65**, 891, 893, 894). Beim Kochen von ms-Brom-desoxybenzoin mit überschüssigem o-Toluidin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1344; J., M., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 891, 894). Beim Kochen von ms-Anilino-desoxybenzoin mit o-Toluidin in Gegenwart von etwas Halogenwasserstoff (B., F.; vgl. J., M., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 890). — Wurde von JAPP, MURRAY, *Soc.* **65**, 893, in drei Modifikationen (α-, β- und γ-Form) erhalten: Die α-Form entsteht beim Umkrystallisieren des frisch destillierten Rohprodukts aus absol. Alkohol und Ligroin in Prismen vom Schmelzpunkt 102°, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in ein Gemisch der β- und γ-Form übergehen. Beim Umkrystallisieren dieses Gemisches aus absol. Alkohol und Ligroin erhält man die β-Form in Tafeln vom Schmelzpunkt 128°, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes in die γ-Form übergehen. Die γ-Form bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 136°, ist bei allen Temperaturen bis zu ihrem Schmelzpunkt beständig und geht beim Umkrystallisieren aus Ligroin in die β-Form über. Krystallisiert aus Aceton in Prismen mit $1C_3H_6O$, die bei 90° schmelzen (J., M., *Soc.* **65**, 895). Leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff; die Lösungen fluorescieren blau (B., F.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit intensiv blaugrün (J., M., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 898). Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und etwas Zinkchlorid auf 100° entsteht eine violette Färbung, die in intensives Rot übergeht (J., M., *Soc.* **65**, 898). — Pikrat $C_{21}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln (aus Benzol). F: 173°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (B., F.).

5. ***9-β-Phenäthyl-acridin*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

9-[α.β-Dibrom-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-acridin $C_{21}H_{14}O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_{13}H_8N$. *B.* Aus 9-[3-Nitrostyryl]-acridin und Brom in Chloroform (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2842). — Rotes Krystallpulver (aus Alkohol oder Benzol). Verfärbt sich bei 200°.

6. ***9-[2.4-Dimethyl-phenyl]-acridin*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylylsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 200° (SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 939). — Gelbe krystallbenzolhaltige Prismen (aus Benzol). Sublimiert in gelben Nadeln, die bei 159° schmelzen. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 254°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

7. ***9-[2.5-Dimethyl-phenyl]-acridin*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Xylylsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 230—250° (SCHMID, DECKER, *B.* **39**, 939). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (nach Sublimation). — Pikrat. F: 227°.

8. ***2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin*** $C_{21}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10) beim Erhitzen von Benzaldehyd mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—220° (ULLMANN, *B.* **36**, 1020). Beim Erhitzen von p.p-Ditolylamin mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 260° (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2362). Beim Erhitzen von 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit salzsaurem p-Toluidin (U.). Aus 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin beim Diazotieren mit nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol (M., G.). — Blaßgelbe Tafeln oder Nadeln (aus Ligroin). F: 166—167° (M., G.), 172° (U.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin und Essigester (M., G.). Die Lösung in Alkoholen fluoresciert blau, die Lösung in Säuren grün (M., G.; U.). — $C_{21}H_{17}N + HCl$. Hellgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform; die Lösung in Chloroform fluoresciert grün; die grüne Fluorescenz der wäßrig-alkoholischen Lösung geht auf Zusatz von Ammoniak in Violett über (M., G.). — $C_{21}H_{17}N + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol), Säulen (aus Chloroform). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkoholen mit intensiv grüner Fluorescenz (M., G.). — $2C_{21}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (U.).

Hydroxymethylat $C_{22}H_{21}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)C_{13}H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{20}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 80—100° (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2364). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 186° bis 187°.

2.7-Dimethyl-9-[3-nitro-phenyl]-acridin $C_{21}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2(O_2N\cdot C_6H_4)C_{13}H_6N$. *B.* Neben 2.7-Dimethyl-9-[3-amino-phenyl]-acridin beim Erhitzen von [3-Nitro-benzal]-p-toluidin oder 3''-Nitro-6.6'-diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—210° (ULLMANN, *B.* **36**, 1024). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 268°. Die Lösung in Eisessig und in konz. Schwefelsäure ist orange.

2.7-Dimethyl-9-[4-nitro-phenyl]-acridin $C_{21}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2(O_2N\cdot C_6H_4)C_{13}H_6N$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Braune Blättchen (aus Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff); F: 265°; die Lösung in Alkohol und in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb (U., *B.* **36**, 1023).

4. **2-[4-Isopropyl-phenyl]-5.6-benzo-chinolin** $C_{22}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Isopropyl-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) über ihren Schmelzpunkt (DOEBNER, *B.* **27**, 2030). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 150°. — $2C_{22}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$.

5. Stammkerne $C_{23}H_{21}N$.

1. ***2.6-Bis-[4-methyl-styryl]-pyridin, Bis-[4-methyl-benzal]-α.α'-lutidin*** $C_{23}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-6-[4-methyl-styryl]-pyridin beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit p-Toluylaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 235° (WERNER, *B.* **36**, 1683). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Fast unlöslich in verd. Salzsäure. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff 2.6-Bis-[α.β-dibrom-β-p-tolyl-äthyl]-pyridin. — $C_{23}H_{21}N + HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Wasser und Salzsäure. — $C_{23}H_{21}N + HBr + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. F: 272°. — $C_{23}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. — $C_{23}H_{21}N + HCl + HgCl_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). — $2C_{23}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Pikrat $C_{23}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Fast unlöslich in Wasser und Äther.

2. ***2.4.5.7-Tetramethyl-9-phenyl-acridin*** $C_{23}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von Benzaldehyd mit asymm. m-Xylidin und dessen Hydrochlorid (ULLMANN, *B.* **36**, 1021). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die gelbe Lösung in Eisessig fluoresciert grün.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N$.

1. Stammkerne $C_{19}H_{11}N$.

1. ***1.8.9-Benzenyl-carbazol (?), ms-Phenyl-carbazoacridin (?)*** $C_{19}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbazol und Benzoesäure oder aus N-Benzoyl-carbazol beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 120—130° bezw. 130—150° (BIZZARRI, *G.* **20**, 407, 414). Bei längerem Erhitzen von Carbazol und Benzamid mit Phosphorpentoxyd auf 150° (B., *G.* **21** II, 353). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Färbt sich bei 150° grün und schmilzt bei 185,5° (unkorr.); 1,2 Tle. lösen sich bei 9° in 100 Tln. Alkohol; löslich in Äther, Methanol, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Wasser; löst sich in Eisessig mit smaragdgrüner Farbe (B., *G.* **20**, 408). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B., *G.* **20**, 408). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Essigsäure auf dem Wasserbad 1.8-Carbonyl-carbazol (Syst. No. 3188) (B., *G.* **23** I, 1). Beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{38}H_{24}N_2$ (s. u.) (B., *G.* **20**, 414). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen mit Natronkalk (B., *G.* **20**, 408). — Die Salze (B., *G.* **20**, 410) werden durch Wasser und Alkohol hydrolysiert. — Hydrochlorid. Smaragdgrüne Krystalle. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Hydrojodid. Grüne Tafeln. Löslich in Chloroform und Eisessig. — Chromat. Violette Blättchen. — Pikrat. Grüne Tafeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{38}H_{24}N_2$. *B.* Beim Behandeln von ms-Phenyl-carbazoacridin mit Zinkstaub in Eisessig (BIZZARRI, *G.* **20**, 414). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 172° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Reduziert in Alkohol Silbernitrat. Mit Schwefelsäure oder mit Dichromat in Eisessig bildet sich ms-Phenylcarbazoacridin zurück. Löst sich in Eisessig mit gelber Farbe und färbt sich mit Pikrinsäure orange.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{15}ON = C_{19}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.8.9-Benzenyl-carbazol mit Methyljodid auf 140° (BIZZARRI, *G.* **20**, 409). Gelbbraune Tafeln. Löslich in Alkohol und Eisessig mit rötlichgelber Farbe. Verliert beim Erhitzen das Methyljodid. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erfolgt Spaltung in die Base, Methanol und Kaliumjodid.

2. ***Pyreno-pyridin, Pyrenolin*** $C_{19}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Aminopyren-hydrochlorid[1]) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (JAHODA, *M.* **8**, 443). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 152—153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure. Die verd. Lösungen fluorescieren grün. — $C_{19}H_{11}N + HCl$. Gelbrote Nadeln. F: 270°. Löslich in heißem Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser. — $C_{19}H_{11}N + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Blaßrote Nadeln. F: 246°. Ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{19}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Roter Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 290°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{15}ON = C_{19}H_{11}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{14}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrenolin mit Methyljodid im Rohr im Wasserbad (JAHODA, *M.* **8**, 446). Dunkelrote Nadeln (aus Methyljodid enthaltendem Methanol). F: ca. 212°. Löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

[1]) Zur Konstitution von Aminopyren vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 578413; *C.* **1933** II, 1256.

2. Stammkerne $C_{20}H_{13}N$.

1. ***1.2; 7.8-Dibenzo-carbazol*** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Dinaphthylin (Bd. XIII, S. 290) mit Salzsäure (NIETZKI, GOLL, *B.* **18**, 3259). Beim Erwärmen von 1.1'-Dinitro-dinaphthyl-(2.2') mit Zinkstaub und Eisessig (VESELÝ, *B.* **38**, 139). Man kocht α-Naphthylhydrazin mit Natriumdisulfit und erwärmt das als Hauptprodukt entstandene, in Nadeln krystallisierende Salz (vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit verd. Mineralsäure (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 375, 392). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 216° (N., G.; V.; B., SCH.). Ist sublimierbar (N., G.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Wasser (V.). — Liefert mit Natriumnitrit in Eisessig ein in gelben Blättchen krystallisierendes und oberhalb 300° schmelzendes Nitrosamin (N., G.). Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht ein oberhalb 300° schmelzendes Acetylderivat (Blättchen aus Eisessig oder Alkohol) (N., G.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die nach Zusatz von wenig Salpetersäure in Grün umschlägt (N., G.; V.; B., SCH.). — Pikrat $C_{20}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 226° (N., G.), 238,5° (V.).

2. ***1.2; 5.6-Dibenzo-carbazol*** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit α-Naphthylhydrazin und α-Naphthylhydrazin-hydrochlorid auf 200° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 274). Beim Kochen des Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit α-Naphthylhydrazin-hydrochlorid und Natriumdisulfit und Behandeln des in Nadeln krystallisierenden Hauptprodukts (Verbindung des 1.2;5.6-Dibenzo-carbazols mit Natriumdisulfit; vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit siedender Salzsäure oder Natronlauge (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 387, 415). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol, verd. Alkohol oder Eisessig); Tafeln mit 1 C_3H_6O (aus Aceton + Petroläther) (J., M.). Schmilzt acetonfrei bei 231° (J., M.; B., SCH.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol (J., M.).

3. ***3.4; 5.6-Dibenzo-carbazol*** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) mit Chlorzinkammoniak auf 320—330° (WALDER, *B.* **15**, 2173). Aus β-Naphthol, β-Naphthylhydrazin und dessen Hydrochlorid beim Erhitzen auf 185—200° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 273). Neben anderen Produkten beim Kochen von β-Naphthylhydrazin mit 36%iger Natriumdisulfit-Lösung und Behandeln des in Nadeln krystallisierenden Natriumsalzes (Verbindung des Dibenzocarbazols mit Natriumdisulfit; vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit siedender Salzsäure (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 377, 398). Das letzterwähnte Natriumsalz erhält man auch beim Erwärmen von β-Naphthylhydrazin mit einer Salzlösung von überschüssiger 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Natriumdisulfit auf dem Wasserbad (B., SCH., *J. pr.* [2] **79**, 412). 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol entsteht auch bei kurzem Erhitzen von 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1')-hydrochlorid auf 240—250° (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4155, 4160) oder beim Destillieren des Thio-β-dinaphthylamins (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4204) über Kupferpulver in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (RIS, *B.* **19**, 2242). — Blättchen (aus Aceton + Ligroin), Nadeln (aus Petroläther). F: 155° (J., M.; B., SCH.), 157° (M., W.), 159° (korr.) (W.). Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Benzin (M., W.), schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (R.). Die Lösungen fluorescieren blauviolett (R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Braun umschlägt (W.). — Pikrat $C_{20}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Stahlblaue Nadeln (aus Benzol). F: 219° (korr.) (W.), 221° (R.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; wird durch Wasser leicht zersetzt (R.).

9-Phenyl-3.4;5.6-dibenzo-carbazol $C_{26}H_{17}N = C_{20}H_{12}N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Dinaphthol mit Chlorzink-Anilin auf 280—330° (WALDER, *B.* **15**, 2175). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in verd. Mineralsäuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in warmer konzentrierter Salpetersäure mit gelber Farbe. Färbt sich beim Kochen mit Eisenchlorid rot. — Pikrat $C_{26}H_{17}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 169° (unkorr.).

9-Acetyl-3.4;5.6-dibenzo-carbazol $C_{22}H_{15}ON = C_{20}H_{12}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 130° (WALDER, *B.* **15**, 2175; RIS, *B.* **19**, 2243). — Nadeln (aus Benzol oder Äther + Alkohol). F: 143° (R.), 144° (unkorr.) (W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol.

4. ***1.2;3.4-Dibenzo-carbazol,*** („9.10-Phenanthro-carbazol"), ***2.3-Diphenylen-indol*** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthron mit Phenylhydrazin im Wasserstoffstrom auf 200° (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1124; J., MAITLAND, *Soc.* **83**, 275). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 188—189°; unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit in Grün übergeht (J., F.).

5. ***Cöramiden*** $C_{20}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung und Bezifferung vgl. DECKER, *A.* **348**, 211, 212.

3. Stammkerne $C_{21}H_{15}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-chinolin, α.β-Diphenyl-chinolin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von ms-[2-Nitro-benzyl]-desoxybenzoin (Syst. No. 657) mit Eisen und Eisessig (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2075). Aus 2.3-Diphenyl-cinchoninsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 304). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 90—91° (PF.), 95° bis 96° (B.). Kp_{80}: ca. 310° (PF.); Kp: ca. 420° (B.). Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (B.; PF.). Reagiert schwach basisch (PF.). Löst sich in verd. Mineralsäuren mit blauer Fluorescenz (PF.). — Hydrochlorid. Gelbliche Blättchen. Wird durch Wasser hydrolysiert (B.; PF.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Färbt sich an der Luft gelblich (B.; PF.). — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure, leichter in alkoh. Salzsäure (B.; PF.). — Pikrat $C_{21}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 223—224° (PF.).

Hydroxymethylat $C_{22}H_{19}ON = C_{21}H_{15}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.3-Diphenyl-chinolin und Methyljodid (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 307). — Gelblichgraue Masse. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und zeigt blaue Fluorescenz. — Jodid $C_{22}H_{18}N\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 231° (Zers.). Löslich mit gelber Farbe in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz. — $2C_{22}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver (aus Wasser).

2. ***2.4-Diphenyl-chinolin, α.γ-Diphenyl-chinolin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von Dibenzoylmethan mit Anilin auf 150° und Erwärmen des rohen (nicht näher beschriebenen) Dibenzoylmethan-anils mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BEYER, *B.* **20**, 1772). — Krystalle (aus Äther). F: 112°. — Sulfat. Nadeln. Sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich.

3. ***9-Styryl-acridin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

9-[3-Nitro-styryl]-acridin $C_{21}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 9-Methyl-acridin mit 3-Nitrobenzaldehyd im Rohr im Wasserbad (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2841). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 206—208°. Riecht aromatisch und greift die Schleimhäute an. — $C_{21}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Substanz, die beim Trocknen grünlich wird. — $2C_{21}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbrote Krystalle. F: 205°. — $C_{21}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbes Pulber.

9-[4-Nitro-styryl]-acridin $C_{21}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_{13}H_8N$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 9-Methyl-acridin mit 4-Nitro-benzaldehyd und Zinkchlorid (PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1907** II, 1528). — Hellgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 212°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 9-[4-Amino-styryl]-acridin (Syst. No. 3401).

4. ***2-Styryl-7.8-benzo-chinolin*** („α-Cinnamenyl-α-naphthochinolin") $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Styryl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1233). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol oder Benzol-Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen fluorescieren schwach blau. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißer konzen-

trierter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. — $2C_{21}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Prismen (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser. — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 230°.

5. ***2-Styryl-5.6-benzo-chinolin*** („α-Cinnamenyl-β-naphthochinolin") $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Styryl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (DOEBNER, PETERS, *B.* 23, 1239). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther-Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Mineralsäuren. — $2C_{21}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). — Pikrat $C_{21}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 254°. Schwer löslich in Äther.

N · CH:CH · C_6H_5

6. ***3.4; 5.6-Dibenzo-acridin-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-3.4; 5.6-dibenzo-acridin*** $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

CH_2 NH

9.10 - Dichlor - 9.10 - dihydro - 3.4; 5.6 - dibenzo - acridin $C_{21}H_{13}NCl_2 = C_{10}H_6{<}{\substack{CHCl\\NCl}}{>}C_{10}H_6$. Vgl. 3.4; 5.6-Dibenzo-acridin-dichlorid (S. 530).

4. Stammkerne $C_{22}H_{17}N$.

1. ***2.3.5 - Triphenyl - pyrrol, α.β.α' - Triphenyl - pyrrol*** $C_{22}H_{17}N = \begin{matrix} HC \text{———} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Desyl-acetophenon bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° (SMITH, *Soc.* 57, 645) oder beim Kochen mit Ammoniumacetat in Eisessig (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 31 II, 7). Neben 1.2.5-Triphenyl-pyrrol bei der Destillation von 1.2.5-Triphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) über erhitzten Kalk (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3062; vgl. S., *Soc.* 57, 646). Bei der Reduktion von α.β-Dibenzoyl-styrol-monoimid (Bd. VII, S. 836) mit Zinkstaub und Eisessig (JAPP, TINGLE, *Soc.* 71, 1146). — Violett fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (S.; J., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig (S.). — Liefert bei der Einwirkung von Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin (Syst. No. 3193) (A., C.).

1.2.3.5-Tetraphenyl-pyrrol $C_{28}H_{21}N = \begin{matrix} HC \text{————} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Kochen von ω-Desyl-acetophenon mit Anilin in Eisessig (SMITH, *Soc.* 57, 646). Beim Erhitzen von α-Anilino-α.β-diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure-nitril (Bd. XIV, S. 669) auf 200° (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* 91, 704). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196—197° (S.), 197° (C., L.). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol (S.).

4-Nitroso-2.3.5-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} ON\cdot C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HO\cdot N:C \text{——} C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Syst. No. 3193.

2. ***6-Benzhydryl-chinolin, Diphenyl-[chinolyl-(6)]-methan*** $C_{22}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-triphenylmethan mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, FRÄNKEL, *B.* 19, 749). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther. — $2C_{22}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen.

$(C_6H_5)_2CH$ · N

3. ***2-Phenyl-3-benzyl-chinolin, α-Phenyl-β-benzyl-chinolin*** $C_{22}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2-Phenyl-3-benzyl-cinchoninsäure (BORSCHE, *B.* 42, 4087). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 96—97°.

· $CH_2\cdot C_6H_5$ N · C_6H_5

4. ***3-Phenyl-2-benzyl-chinolin, β-Phenyl-α-benzyl-chinolin*** $C_{22}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Phenyl-2-benzyl-cinchoninsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Natronkalk (ENGELHARD, *J. pr.* [2] 57, 470). — Die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz. — $2C_{22}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelb. F: 208°. Löslich in alkoh. Salzsäure.

· C_6H_5 N · $CH_2\cdot C_6H_5$

5. ***2-Methyl-3-diphenylmethylen-indolenin, Diphenyl-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methan*** $C_{22}H_{17}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(C_6H_5)_2]}{N\!=\!=}>C\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 2-Methyl-indol mit Benzophenon in alkoh. Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2652). — Öl. — $C_{22}H_{17}N + HCl$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Färbt Seide intensiv braun.

6. ***9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin-dihydrid-(9.10), 9-Methyl-9.10-dihydro-3.4;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{22}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

9.10 - Dibrom - 9 - methyl - 9.10 - dihydro - 3.4;5.6 - dibenzo-acridin $C_{22}H_{15}NBr_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)Br}{NBr}>C_{10}H_6$. Vgl. 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin-dibromid, S. 532.

5. Stammkerne $C_{23}H_{19}N$.

1. ***2-Triphenylmethyl-pyrrol, Triphenyl-α-pyrryl-methan*** $C_{23}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}CH}{HC\cdot NH\cdot C\cdot C(C_6H_5)_3}$. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit Pyrrol in Eisessig (KHOTINSKY, PATZEWITSCH, *B.* **42**, 3104). — Krystalle (aus Äthylenbromid oder Nitrobenzol). F: 253°. Löslich in Äthylenbromid und Nitrobenzol, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. ***7-Methyl-2-phenyl-3-benzyl-chinolin*** $C_{23}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 7-Methyl-2-phenyl-3-benzyl-cinchoninsäure (BORSCHE, *B.* **42**, 4087). — Nadeln (aus Aceton). F: 99°.

6. 2.3-Diphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pyrrol, α.β-Diphenyl-α′-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pyrrol $C_{25}H_{23}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}C\cdot C_6H_5}{(CH_3)_3C_6H_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$.

B. Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-ω-desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 833) mit alkoh. Ammoniak auf 230—240° (SMITH, *Am.* **22**, 255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N$.

1. Stammkerne $C_{21}H_{13}N$.

1. ***1.2;6.7-Dibenzo-acridin*** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Zinkstaub-Destillation von 1.2;6.7-Dibenzo-acridon (Syst. No. 3193), neben β.β-Dinaphthylamin (STROHBACH, *B.* **34**, 4157). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 205,5—206°. Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Die Lösungen zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und zeigt keine Fluorescenz. — Pikrat. Rote Krystalle. Zersetzt sich gegen 200°.

9-Jod-1.2;6.7-dibenzo-acridin $C_{21}H_{12}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1.2;6.7-Dibenzo-acridon (Syst. No. 3193) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Rohr auf 160—180° (ST., *B.* **34**, 4156). — $C_{21}H_{12}NI + HI$. Orangerot. In keinem Lösungsmittel unzersetzt löslich.

2. ***3.4;5.6-Dibenzo-acridin*** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol α-Naphthylamin mit 1 Mol Methylenchlorid im Rohr auf 220—230° (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1390). Beim Erhitzen von 2 Mol α-Naphthylamin mit 1 Mol Methylenjodid und überschüssigem, trocknem Kaliumcarbonat im offenen Gefäß auf 150—160° (S., GOODWIN, *Soc.* **81**, 288). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Methylenjodid und Benzoesäure (S., AU., *Soc.* **89**, 1397). — Krystalle (aus Alkohol). Ist triboluminescent; F: 189° (korr.); destilliert bei vermindertem Druck unzersetzt (S., AU.).

Löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther (S., G.). Die Lösungen in Benzol zeigen rotgrüne, die Lösungen in anderen Lösungsmitteln violette bis blaue Fluorescenz (S., G.). Wird am Licht dunkler (S., G.). — Dichlorid $C_{21}H_{13}N + 2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3.4;5.6-Dibenzo-acridin in Schwefelkohlenstoff (S., Au., *Soc.* **85**, 1204). Hellgelber Niederschlag. Schmilzt bei ca. 158°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Chloroform. — $2C_{21}H_{13}N + 6Br$. *B.* Beim Eintragen einer Chloroform-Lösung von 3.4;5.6-Dibenzo-acridin in ätherische Brom-Lösung (S., Au., *Soc.* **85**, 1204). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 220° und schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform. — $2C_{21}H_{13}N + 6I$. *B.* Aus 3.4;5.6-Dibenzo-acridin und Jod in Schwefelkohlenstoff (S., Au., *Soc.* **85**, 1204). Dunkelbrauner Niederschlag. Löslich in Eisessig. — $C_{21}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbener Niederschlag (S., Au., *Soc.* **89**, 1391). — $2C_{21}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 100° (S., G.). — Pikrat $C_{21}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Scharlachrote Nadeln. F: 176—178° (S., G.).

x-Nitro-[3.4;5.6-dibenzo-acridin] $C_{21}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{21}H_{12}N$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4;5.6-Dibenzo-acridin mit konz. Salpetersäure (Senier, Goodwin, *Soc.* **81**, 289). — F: 105—107°.

3. ***1.2;5.6-Dibenzo-acridin*** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Polyoxymethylen und β-Naphthol (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1029). Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) Methylen-α-naphthylamin mit β-Naphthol (U., F., *B.* **36**, 1029). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Polyoxymethylen und α-Naphthol (Senier, Austin, *Soc.* **89**, 1392). Beim Schmelzen von α-Naphthylamin mit Methylen-di-β-naphthol (U., F., *B.* **36**, 1029). Beim Erhitzen von 1 Mol Methylenchlorid mit 1 Mol α-Naphthylamin und 1 Mol β-Naphthylamin im Rohr auf 240° (S., Au., *Soc.* **89**, 1391). Beim Erhitzen von 1 Mol Methylenjodid mit 1 Mol α-Naphthylamin, 1 Mol β-Naphthylamin und 3 Mol getrocknetem Kaliumcarbonat auf 200° (S., Au., *Soc.* **89**, 1397). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 228° (U., F.), 228° (korr.) (S., Au.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit blaßgelber Farbe und intensiv blauer Fluorescenz; löst sich in Eisessig mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in Benzol mit blaßgelber Farbe und blauvioletter Fluorescenz (U., F.). — $2C_{21}H_{13}N + 6Br$. *B.* Aus 1.2;5.6-Dibenzo-acridin und Brom in Chloroform (S., Au., *Soc.* **89**, 1392). Orangegelber Niederschlag. — $C_{21}H_{13}N + HCl$. Gelbe Nadeln (U., F.). — $C_{21}H_{13}N + HNO_3$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., F.). — $2C_{21}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag (S., Au.).

4. ***1.2;7.8-Dibenzo-acridin*** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol β-Naphthylamin mit 1 Mol Methylenchlorid im Rohr auf 200° (Senier, Austin, *Soc.* **89**, 1393). Beim Erhitzen von 2 Mol β-Naphthylamin mit 1 Mol Methylenjodid und überschüssigem Kaliumcarbonat im offenen Gefäß auf 150—160° (S., Goodwin, *Soc.* **81**, 289; vgl. S., Au., *Soc.* **89**, 1398). Entsteht neben „Naphthacrihydridin" (S. 531), der Verbindung $C_{22}H_{16}N_2$ (Bd. XII, S. 1273) und polymerem Methylen-β-naphthylamin beim Erhitzen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und Formaldehyd (40%ige Lösung) mit konz. Salzsäure (Morgan, *Soc.* **73**, 541; vgl. Möhlau, Haase, *B.* **35**, 4164). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methylal und β-Naphthylamin mit gesättigter Salzsäure (Reed, *J. pr.* [2] **35**, 318; vgl. Mor., *Soc.* **73**, 549). Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und β-Naphthol mit Polyoxymethylen auf 200—250° (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1028; vgl. S., Au., *Soc.* **89**, 1398). Beim Erhitzen von polymerem Methylen-β-naphthylamin mit β-Naphthol (U., F., *B.* **36**, 1028). Beim Schmelzen von Methylen-di-β-naphthol mit β-Naphthylamin (U., F., *B.* **36**, 1028). Beim Erhitzen von polymerem Methylen-β-naphthylamin mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° (Mor., *Soc.* **73**, 552). Beim Erhitzen von 1-Chlor-naphthylamin-(2) mit Methylenchlorid im Rohr auf 200° (S., Au., *Soc.* **93**, 65). Aus Naphthacrihydridin beim Kochen mit Eisessig oder mit Aceton oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzol- oder Eisessig-Lösung (Mor., *Soc.* **73**, 546, 547, 549). Aus Naphthacrihydridin beim Stehenlassen seiner kalt gesättigten Lösung an der Luft oder bei der Oxydation mit Natriumnitrit und Eisessig (Möh., H., *B.* **35**, 4171). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Alkohol, Essigester, Aceton oder Benzol). Wird am Licht dunkler (S., G.). Ist triboluminescent (Mor., *Chem. N.* **92**, 219). F: 216° (R.; Mor., *Soc.* **73**, 542), 215,5° (S., G.). Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Alkohol; die Lösungen fluorescieren blau (S., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün (U., F.). — Die Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Naphthacrihydridin (Möh., H.). Geht beim Erhitzen mit Natriumamylat-Lösung teilweise in Naphthacrihydridin über (Mor., *Soc.* **73**, 550). —

Dichlorid $2C_{21}H_{13}N+2Cl$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-acridin und Chlor in Chloroform (S., Au., *Soc.* **85**, 1205). Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Gibt stark fluorescierende Lösungen. — $2C_{21}H_{13}N+6Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1.2;7.8-Dibenzo-acridin in Chloroform mit einer äther. Brom-Lösung (S., Au., *Soc.* **85**, 1205). Gelber Niederschlag. Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt. — Dijodid $C_{21}H_{13}N+2I$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-acridin und Jod in Chloroform (S., Au., *Soc.* **85**, 1205). Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 270—273°. Zeigt in Eisessig-Lösung starke Fluorescenz. — $C_{21}H_{13}N+HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (U., F.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (R.). — $2C_{21}H_{13}N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Goldgelbes Pulver (S., G.). — Pikrat $C_{21}H_{13}N+C_6H_3O_7N_3$. Amorpher, gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (R.). — Verbindung mit Äthylmagnesiumjodid $2C_{21}H_{13}N+3C_2H_5\cdot MgI$. *B.* Aus 1.2;7.8-Dibenzo-acridin und Äthylmagnesiumjodid in anisolhaltigem Äther (Senier, Austin, Clarke, *Soc.* **87**, 1473). Gelbe Krystalle. — Verbindung mit Isobutylmagnesiumjodid $2C_{21}H_{13}N+3C_4H_9\cdot MgI$. Gelbe Krystalle (S., Au., Cl.).

Naphthacrihydridin $C_{42}H_{28}N_2$ = $C_{10}H_6<\overset{CH}{\underset{N}{|}}>C_{10}H_6+C_{10}H_6<\overset{CH_2}{\underset{NH}{}}>C_{10}H_6$ (?). Zur Konstitution vgl. Möhlau, Haase, *B.* **35**, 4165. — *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol β-Naphthylamin mit 1 Mol Methylenjodid in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (Senier, Austin, *Soc.* **89**, 1398). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Mol Formaldehyd in 40%iger Lösung mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol β-Naphthylamin in Gegenwart von konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Morgan, *Soc.* **73**, 541; Möh., H., *B.* **35**, 4170) oder beim Erhitzen von 1 Mol Formaldehyd in 40%iger Lösung mit 2 Mol β-Naphthylamin in Eisessig auf dem Wasserbad (Möh., H., *B.* **35**, 4169). Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthylamin und β-Naphthol mit Polyoxymethylen auf höchstens 225° (S., Au., *Soc.* **89**, 1398). Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit β-Naphthylamin auf 170—180° (Mor., *Soc.* **73**, 544). Bei der Reduktion von 1.2;7.8-Dibenzo-acridin mit Natriumamalgam in Alkohol (Möh., H., *B.* **35**, 4171). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 235—236° (Möh., H.), 248° (korr.) (S., Au.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Pyridin und Eisessig, am leichtesten in Chloroform; die Lösungen fluorescieren blauviolett (Möh., H.). Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz (Möh., H.). — Geht beim Aufbewahren an der Luft oder bei der Oxydation mit Natriumnitrit und Eisessig in 1.2;7.8-Dibenzo-acridin über (Möh., H.). Reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silber-Lösung (Möh., H.; Mor., Micklethwait, *J. Soc. chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Geht beim Kochen mit Eisessig oder mit Aceton in 1.2;7.8-Dibenzo-acridin über (Mor.). Leitet man Chlorwasserstoff über trocknes Naphthacrihydridin, so entsteht das salzsaure Salz des Naphthacrihydridins; leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung in Benzol oder Eisessig, so scheidet sich das salzsaure Salz des Naphthacrihydridins aus, das bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz des 1.2;7.8-Dibenzo-acridins übergeht (Möh., H.). — $C_{42}H_{28}N_2+2HCl$. Grüne Nadeln (Möh., H.).

1.2;7.8-Dibenzo-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-1.2;7.8-dibenzo-acridiniumhydroxyd $C_{22}H_{17}ON = C_{21}H_{13}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{16}N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-acridin oder von Naphthacrihydridin mit Methyljodid im Rohr auf 140° (Mor., *Soc.* **73**, 548, 550). Goldgelbe Tafeln (aus Anilin). Zersetzt sich bei 262—264°. Unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak oder beim Digerieren mit feuchtem Äther 1.2;7.8-Dibenzo-acridin.

1.2;7.8-Dibenzo-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-1.2;7.8-dibenzo-acridiniumhydroxyd $C_{23}H_{19}ON = C_{21}H_{13}N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{18}N\cdot I$. *B.* Analog dem Jodmethylat (Mor., *Soc.* **73**, 548, 550). Orangegelbe Prismen (aus Anilin). Schmilzt bei 283—284°.

9-Brom-1.2;7.8-dibenzo-acridin $C_{21}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Brom-naphthylamin-(2) mit Methylenchlorid im Rohr auf 230—240° (Senier, Austin, *Soc.* **93**, 66). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 215,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol, sehr schwer in Alkohol. — Chloroaurat. Gelber, flockiger Niederschlag. — $2C_{21}H_{12}NBr+2HCl+PtCl_4$. Gelbes Pulver.

5. ***1.2;3.4-Dibenzo-acridin*** („Phenophenanthracridin") $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit 2-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Austin, *Soc.* **93**, 1765). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204°. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt. Die Lösungen in Benzol, Toluol und Eisessig fluorescieren.

2. **9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin** $C_{22}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Äthylidenchlorid mit 2 Mol α-Naphthylamin im Rohr auf 220—230° (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1393). — Grünlichgelbe Oktaeder. F: 224° (korr.). — Dibromid $C_{22}H_{15}N + 2Br$. *B.* Beim Versetzen von 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin mit Brom in Eisessig unter Zusatz von etwas Toluol (S., AU.). Gelber Niederschlag. Etwas löslich in Eisessig und Chloroform. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{22}H_{15}N + HCl$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{22}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{22}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt.

3. Stammkerne $C_{23}H_{17}N$.

1. ***2.4.6-Triphenyl-pyridin, α.γ.α'-Triphenyl-pyridin*** $C_{23}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 1.3.5-Triphenylbenzol bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf mit Ammoniak gesättigtes Acetophenon (ENGLER, HEINE, *B.* **6**, 638; RIEHM, *A.* **238**, 27). Bei der Destillation der durch Erhitzen von Acetophenon mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 150—160° erhaltenen Verbindung $C_{24}H_{21}N$ (Bd. VII, S. 278) (THOMAE, *Ar.* **244**, 650). Beim Kochen von Benzaldiacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 240). Beim Sättigen der Lösung des Benzaldiacetophenon-monoxims in Benzol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (W., N., *A.* **302**, 243). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 135° (R.), 137,5° (W., N.). Destilliert über glühendem Natronkalk fast unzersetzt (E., H.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz (W., N.). — Wird von Chromsäure kaum angegriffen (E., H.). — Hydrochlorid. Täfelchen. Zerfällt in Gegenwart von Wasser in seine Komponenten (E., H.). — $2C_{23}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.).

2. ***2-[9-Phenyl-fluorenyl-(9)]-pyrrol, Phenyl-diphenylen-α-pyrrylmethan*** $C_{23}H_{17}N = \begin{matrix} HC & \cdots & CH \\ HC\cdot NH\cdot & & C\cdot C(C_6H_5) < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Pyrrol mit Phenyldiphenylen-carbinol in Eisessig (KHOTINSKY, PATZEWITCH, *B.* **42**, 3105). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 210°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. Zeigt die Fichtenspanreaktion.

4. Stammkerne $C_{24}H_{19}N$.

1. ***3-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridin, β-Methyl-α.γ.α'-triphenyl-pyridin*** $C_{24}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-butan mit salzsaurem Hydroxylamin und 90%igem Alkohol im Rohr auf 120—130° (ABELL, *Soc.* **83**, 363). — Prismen (aus Alkohol). F: 141—142°. — Hydrochlorid. Krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. — Pikrat $C_{24}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 190—191°. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***7-Methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 7-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{24}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

7.10-Dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{21}N = C_{10}H_6 \begin{matrix} < CH(C_6H_5) > \\ < N(CH_3) > \end{matrix} C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 7-Methyl-1.2-benzo-acridin-jodmethylat in Äther (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1758). — Nadeln (aus Essigester). F: 187—191°.

5. Stammkerne $C_{25}H_{21}N$.

1. ***3.5-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-pyridin, β.β'-Dimethyl-α.γ.α'-triphenyl-pyridin*** $C_{25}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der hochschmelzenden Form des γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentans beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° oder mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf 120—130° (ABELL, *Soc.* **79**, 938). Aus der niedrigschmelzenden Form des γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentans beim Erhitzen mit salzsaurem

Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf 120—130° (A., *Soc.* **79**, 939). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

2. ***7-Methyl-9-benzyl-1.2-benzo-acridin-dihydrid-(9.10), 7-Methyl-9-benzyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{25}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel.

CH($CH_2 \cdot C_6H_5$) · NH · CH_3

7.10 - Dimethyl - 9 - benzyl - 9.10 - dihydro - 1.2 - benzo - acridin $C_{26}H_{23}N$ = $C_{10}H_6 <^{CH(CH_2 \cdot C_6H_5)}_{N(CH_3)} > C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 7-Methyl-1.2-benzo-acridin-jodmethylat in Äther (Freund, Bode, *B.* **42**, 1758). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

6. 2.3.5(oder 3.4.5)-Tribenzyl-pyridin, *α.β.β′*(oder *β.γ.β′*)**-Tribenzyl-pyridin** $C_{26}H_{23}N$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben 3.5-Dibenzyl-pyridin (S. 502) und Benzoe-

I. $C_6H_5 \cdot CH_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_5$ · $CH_2 \cdot C_6H_5$ · N

II. $CH_2 \cdot C_6H_5$ · $C_6H_5 \cdot CH_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_5$ · N

säure beim Erhitzen von N-Benzoyl-piperidin (S. 46) mit Benzaldehyd im Rohr auf 240° bis 250° (Rügheimer, *B.* **25**, 2421, 2428; *A.* **280**, 41). — Blättchen (aus Amylalkohol). F: 278—280°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Amylalkohol, unlöslich in Äther.

7. 2.3.5(oder 3.4.5)-Tris-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin, *α.β.β′*(oder *β.γ.β′*)**-Tricuminyl-pyridin** $C_{35}H_{41}N$, Formel III oder IV. *B.* Entsteht neben *β*-Cuminyl-pyridin, *β.β′*-Dicuminyl-pyridin, Cymol und Benzoesäure beim Erhitzen von N-Benzoyl-piperidin

III. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ · N

IV. $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ · $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$ · $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ · N

mit Cuminol im Rohr auf 235—240° (Rügheimer, Herzfeld, *A.* **280**, 60, 61, 70). — Blättchen (aus Amylalkohol). Schmilzt bei 299—302° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N$.

1. Stammkerne $C_{23}H_{15}N$.

1. ***9-Phenyl-3.4-benzo-acridin*** $C_{23}H_{15}N$, Formel V.

7-Nitro-9-phenyl-3.4-benzo-acridin $C_{23}H_{14}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit der doppelten Menge α-Naphthylamin unter Zusatz von Alkohol im Rohr auf 160—170° (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 304). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 264°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und siedendem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösungen fluorescieren grün.

V. C_6H_5 · N

VI. C_6H_5 · N · NO_2

VII. C_6H_5 · N · NO_2 · NO_2

5.7-Dinitro-9-phenyl-3.4-benzo-acridin $C_{23}H_{13}O_4N_3$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-α-naphthylamino-benzophenon mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (Ullmann, Broido, *B.* **39**, 364). — Gelbe Krystalle (aus Anilin durch Alkohol). F: 315°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, schwer in Eisessig, löslich in warmem Benzol und warmem Chloroform. Wird aus der orangeroten Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt.

2. ***9-Phenyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{23}H_{15}N$, Formel I. *B.* Beim Schmelzen von Benzoesäure und Phenyl-β-naphthylamin mit Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1595). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid auf Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin (CL., R., *B.* 17, 1594). — Nadeln (durch Sublimation). F: 198° (unkorr.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 235°. — $2C_{23}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

7-Nitro-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{23}H_{14}O_2N_2$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit 2 Tln. β-Naphthylamin und 2 Tln. Nitrobenzol auf

I. II. III.

205° (ULLMANN, ERNST, *B.* 39, 303). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 274°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, schwer in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

5.7-Dinitro-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{23}H_{13}O_4N_3$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-2-β-naphthylamino-benzophenon mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (ULLMANN, BROIDO, *B.* 39, 365). — Gelbe Kryställchen (aus Anilin). F: 320°. In der Siedehitze ziemlich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chloroform; sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

2. Stammkerne $C_{24}H_{17}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-6.7-benzo-indol*** („2'.3'-Diphenyl-α-naphthindol", „α.β-Diphenyl-α-naphthindol") $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzoin mit α-Naphthylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphthylamin (JAPP, MURRAY, *B.* 26, 2640; *Soc.* 65, 896). — Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 140—141°. Tafeln mit 1 Mol C_3H_6O (aus Aceton), die zwischen 90° und 100° schmelzen. Prismen mit 1 Mol C_4H_8O (aus Methyläthylketon). Tafeln oder Prismen mit 1 Mol $C_5H_{10}O$ (aus Diäthylketon). Kp_{10}: 315—330°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit intensiv blaugrün.

2. ***2.3-Diphenyl-4.5-benzo-indol*** („2'.3'-Diphenyl-β-naphthindol", „α.β-Diphenyl-β-naphthindol") $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. β-Naphthyl-desylamin (Bd. XIV, S. 104) mit 3 Tln. β-Naphthylamin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1346). Beim Erhitzen von Benzoin mit β-Naphthylamin in Gegenwart von Zinkchlorid (JAPP, MURRAY, *B.* 26, 2641; *Soc.* 65, 898). — Krystalle (aus Alkohol). Krystallisiert aus Aceton mit 1 Mol C_3H_6O (J., M.). Schmelzpunkt der acetonfreien Substanz 166—167°; Kp_{15}: 330—340° (J., M.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Alkohol und heißem Ligroin (B., F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit intensiv blaugrün (J., M.). — Pikrat $C_{24}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Fleischrote Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich oberhalb 155°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Äther und warmem Benzol (B., F.).

3. ***7-Methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin*** $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzal-p-toluidin mit β-Naphthol auf 250° (ULLMANN, D. R. P. 117472; *C.* 1901 I, 348; *Frdl.* 6, 462; U., RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* 35, 317). — Blaßgelbe Krystalle. F: 213°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau, färbt sich auf Zusatz von wenig Salzsäure gelb und fluoresciert dann grün. — $C_{24}H_{17}N + HCl$. Gelbe Nadeln. Die gelbe, alkoholische Lösung fluoresciert grün und wird durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt. — $2C_{24}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

7-Methyl-9-[3-nitro-phenyl]-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4)C_{17}H_9N$. *B.* Beim Schmelzen von [3-Nitro-benzal]-p-toluidin mit der gleichen Menge β-Naphthol (ULLMANN, D. R. P. 117472; *C.* 1901 I, 348; *Frdl.* 6, 463). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 275°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz.

3. **9.9-Diphenyl-acridin-dihydrid-(9.10), 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{25}H_{19}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{NH}>C_6H_4$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 3203). — *B.* Beim Versetzen der Lösung von 2-Anilino-triphenylcarbinol in heißem Methylalkohol mit etwas konz. Salzsäure (B., V., *B.* **37**, 3202). — Prismen. F: 243,5—244,5°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Eisessig und den anderen gebräuchlichen Solvenzien.

10-Acetyl-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{21}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (B., V., *B.* **37**, 3203). — Krystalle (aus Essigester). F: 216,5—218,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

S. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N$.

1. Stammkerne $C_{24}H_{15}N$.

1. ***[Benzo-1'.2':5.6]-[indeno-2''.1'':1.2 (oder 1''.2'':2.3)]-acridin***[1], ***7.8(CH₂) [oder 6(CH₂).7]-Benzylen-3.4-benzo-acridin*** („Fluorennaphth-

I. [Formel: CH₂, N]   II. [Formel: CH₂, N]

acridin") $C_{24}H_{15}N$, Formel I oder II. *B.* Bei der Kondensation von 2-Amino-fluoren mit α-Naphthol und Methylenjodid (AUSTIN, *Soc.* **93**, 1766). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 259°.

2. ***1.2; 3.4; 7.8-Tribenzo-carbazol*** („9.10-Phenanthro-2'.1'-naphthocarbazol") $C_{24}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Oxy-phenanthren mit α-Naphthylhydrazin und salzsaurem α-Naphthylhydrazin auf 200° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 276). — Bräunliche Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 225,5°.

3. ***1.2; 3.4; 5.6-Tribenzo-carbazol*** („9.10-Phenanthro-1'.2'-naphthocarbazol") $C_{24}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Oxy-phenanthren mit β-Naphthylhydrazin und salzsaurem β-Naphthylhydrazin auf 200° (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **83**, 275). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 220°. — Färbt sich an der Luft durch Oxydation grün.

2. **2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinolin** („α.β-Diphenyl-β-naphthochinolin") $C_{25}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3272) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (BORSCHE, *B.* **42**, 4080). — Nadeln (aus Aceton + Wasser oder aus Essigsäure), Tafeln (aus Essigester + Alkohol). F: 179—180°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, in letzterem mit intensiv blauer Fluorescenz.

2-Phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin („α-Phenyl-β-o-nitrophenyl-β-naphthochinolin") $C_{25}H_{16}O_2N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4)(C_6H_5)C_{13}H_7N$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3272) (B., *B.* **42**, 4083). — Täfelchen mit $^1/_2$ H_2O (aus wäßr. Aceton). F: 193—194°.

3. Stammkerne $C_{26}H_{19}N$.

1. ***2.3-Diphenyl-5-α-naphthyl-pyrrol*** $C_{26}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC \text{———} C\cdot C_6H_5}{C_{10}H_7\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus ω-Desyl-α-acetonaphthon (Bd. VII, S. 840) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200—220° (SMITH, *Am.* **22**, 252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Gibt bei der Fichtenspanreaktion bläuliche Färbung.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *2 - Phenyl - 3 - benzyl - 5.6 - benzo - chinolin* („α-Phenyl-β-benzyl-β-naphthochinolin") $C_{26}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2-Phenyl-3-benzyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3272) (BORSCHE, *B.* **42**, 4088). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 152°.

$\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $\cdot C_6H_5$ / N

T. Stammkerne $C_nH_{2n-35}N$.

1. Stammkerne $C_{27}H_{19}N$.

1. *9 - Phenyl - 1.2;5.6 - dibenzo - acridin - dihydrid-(9.10), 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;5.6-dibenzo-acridin* $C_{27}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Benzal-α-naphthylamin mit β-Naphthol (ULLMANN, FETVADJIAN, *B.* **36**, 1030). — Nadeln (aus Toluol). F: 240° (unscharf). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol mit blauvioletter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — Liefert mit Brom in Essigsäure 9-Phenyl-1.2;5.6-dibenzo-acridin.

$CH(C_6H_5)$ / NH

2. *9 - Phenyl - 1.2; 7.8 - dibenzo - acridin - dihydrid-(9.10), 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-acridin* $C_{27}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthylamin, salzsaurem β-Naphthylamin und Benzaldehyd in wenig Alkohol im Autoklaven bei 10 Atm. Überdruck (HAASE, *B.* **36**, 592). Man erhitzt β-Naphthylamin mit Benzaldehyd auf 100—110°, fügt β-Naphthol zu und erhöht die Temperatur auf 200—210° (ULLMANN, FETVADJIAN, *B.* **36**, 1030). Bei längerem Kochen einer Lösung von 1 Mol salzsaurem β-Naphthylamin und 1 Mol Benzal-β-naphthylamin in wenig Alkohol (H., *B.* **36**, 591). — Hellgelbe, pyridinhaltige Blättchen (aus Pyridin) vom Schmelzpunkt 200° (H.). Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol, siedendem Benzol oder Eisessig). F: 230° (H.; U., F.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Aceton, ziemlich leicht in Pyridin (H.), sehr schwer in Alkohol (U., F.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure scharlachrot (H.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung, bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure (H.) oder mit Brom in Benzol (U., F.) entsteht 9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-acridin.

$CH(C_6H_5)$ / NH

9 - [3 - Nitro - phenyl] - 9.10 - dihydro - 1.2;7.8 - dibenzo - acridin $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_6{<}^{CH(C_6H_4\cdot NO_2)}_{NH}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Naphthylamin, salzsaurem β-Naphthylamin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol im Autoklaven bei 10 Atm. Überdruck (HAASE, *B.* **36**, 593). — Blaßrote Prismen (aus Eisessig). F: 270°.

9 - [4 - Nitro - phenyl] - 9.10 - dihydro - 1.2;7.8 - dibenzo - acridin $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_6{<}^{CH(C_6H_4\cdot NO_2)}_{NH}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol [4-Nitro-benzal]-β-naphthylamin mit 1 Mol salzsaurem β-Naphthylamin in Alkohol im Autoklaven bei 10 Atm. Überdruck (H., *B.* **36**, 593). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 291°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform; unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrotgelb.

2. 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol, α.β.α'.β'-Tetraphenyl-pyrrol $C_{28}H_{21}N$ =

$C_6H_5\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$

B. Beim Erhitzen von Didesyl oder Isodidesyl (Bd. VII, S. 841) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (GARRETT, *B.* **21**, 3107). Bei der trocknen Destillation von 1-Anilino-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol (KLINGEMANN, *A.* **269**, 121). — Nadeln. F: 211° bis 212° (G.), 214,5° (MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 855; *G.* **19**, 272). Fast unlöslich in Alkohol (G.).

1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol $C_{29}H_{23}N$ = $C_6H_5\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. des Gemisches von Didesyl und Isodidesyl mit 10 Tln. 33%iger Methylamin-Lösung im Rohr auf 150° (FEHRLIN, *B.* **22**, 555). — Blätter (aus Äther). F: 214°. Löslich in kaltem Benzol, heißem Alkohol, Chloroform und Äther.

1-Äthyl-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol $C_{30}H_{25}N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* analog 1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol. — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol), Blätter (aus Eisessig). F: 221° (F., *B.* **22**, 555).

1-Acetyl-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol $C_{30}H_{23}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas trocknem Natriumacetat im Rohr auf 180—190° (F., *B.* **22**, 554). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 226°. Fast unlöslich in Alkohol.

1-Anilino-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol $C_{34}H_{26}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{34}H_{28}ON_2$ vom Schmelzpunkt 201° (Bd. XV, S. 115) beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile Phenylhydrazin und cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) in Alkohol im Rohr auf 100° (Klingemann, *A.* **269**, 111, 117). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 207°. — Bei der Destillation entsteht 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol.

2.3.4.5-Tetrakis-[x-nitro-phenyl]-pyrrol (?) $C_{28}H_{17}O_8N_5 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C & — & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintragen von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol in rauchende Salpetersäure (Fehrlin, *B.* **22**, 554). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 123°. Schwer löslich in Alkohol.

3. 2.4.6-Tristyryl-pyridin, Tribenzalkollidin $C_{29}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit 3 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 175—180° (Koenigs, v. Bentheim, *B.* **38**, 3909). — Nadeln (aus einem Gemisch gleicher Teile Chloroform und Alkohol und einigen Tropfen Ammoniak). F: 187—188°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen fluorescieren dunkelblau. Färbt sich bei Einw. von Spuren von Säure und am Licht gelb. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure 4-Nitrobenzoesäure und Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6). — Pikrat $C_{29}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln mit $^1/_2$ C_3H_6O (aus Aceton). F: 235—236°.

CH:CH·C₆H₅ — C₆H₅·CH:CH· — N — ·CH:CH·C₆H₅

U. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N$.

1. Stammkerne $C_{27}H_{17}N$.

1. ***9-Phenyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{27}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Benzalchlorid mit 2 Mol α-Naphthylamin unter Zusatz von Naphthalin (Senier, Austin, *Soc.* **89**, 1395). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit α-Naphthylamin und α-Naphthol (S., Au., *Soc.* **89**, 1395). — Platten (aus Benzol oder Toluol). F: 229° (korr.). Ist destillierbar. — $C_{27}H_{17}N + HCl$. Gelbe Krystalle. — $C_{27}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbes, krystallinisches Pulver. — $2C_{27}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber Niederschlag.

9-[3-Nitro-phenyl]-3.4;5.6-dibenzo-acridin $C_{27}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 Tln. 3-Nitro-benzaldehyd in das siedende Gemisch von 5 Tln. α-Naphthylamin und 5 Tln. α-Naphthol (Senier, Austin, *Soc.* **91**, 1239). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Löslich in Benzol, fast unlöslich in Eisessig. — $C_{27}H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. — $2C_{27}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Eisessig. — Pikrat $C_{27}H_{16}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. F: 162,5° (korr.).

2. ***9-Phenyl-1.2;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{27}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 9-Phenyl-1.2;5.6-dibenzo-acridin-dihydrid-(9.10) mit Brom in Essigsäure (Ullmann, Fetvadjian, *B.* **36**, 1031). — Blaßgelbe Krystalle (aus siedendem Toluol oder Xylol). F: 254°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Die Lösungen in Eisessig und in konz.

Schwefelsäure fluorescieren grün, die Lösungen in Alkohol blau. — $C_{27}H_{17}N + HBr$. Orangegelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_{27}H_{17}N + HNO_3$. Orangefarbene Blättchen.

3. ***9-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-acridin*** $C_{27}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Benzalchlorid mit 2 Mol β-Naphthylamin in Gegenwart von Naphthalin (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1396). Beim Kochen von 1 Tl. β.β-Dinaphthylamin mit 3 Tln. Benzoylchlorid (RIS, *B.* **17**, 2030; vgl. KLOPSCH, *B.* **18**, 1586). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid auf Benzoyl-β.β-dinaphthylamin (CLAUS, RICHTER, *B.* **17**, 1594; RIS). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid auf ein Gemisch von β.β-Dinaphthylamin und Benzoesäure (CL., RICH., *B.* **17**, 1595). Aus 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-acridin beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung, bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure (HAASE, *B.* **36**, 592) oder mit Brom in Benzol (ULLMANN, FETVADJIAN, *B.* **36**, 1030). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol oder durch Sublimation). F: 297° (RIS; H.), 297° (korr.) (U., F.), 301,5° (korr.) (S., AU.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (S., AU.), leicht in warmem Benzol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Benzol, in siedendem Alkohol und Äther (RIS), unlöslich in Essigester (S., AU.). Bei 18° lösen 100 Tle. absol. Alkohol 0,04 Tle., 100 Tle. Benzol 0,29 Tle. (RIS). — $C_{27}H_{17}N + HCl$. Gelbes Krystallpulver. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert (RIS). — $2C_{27}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (CL., RICH.). Gelbe Blättchen (RIS).

2. Stammkerne $C_{28}H_{19}N$.

1. ***9-o-Tolyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{28}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von o-Toluylaldehyd in ein siedendes Gemisch von α-Naphthylamin und α-Naphthol (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **91**, 1235). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 215,5° (korr.). Löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluorescieren. — $C_{28}H_{19}N + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Orangefarbene Krystalle. — $2C_{28}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag. Verliert bei 110° $1H_2O$. — Pikrat $C_{28}H_{19}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 147° (korr.).

2. ***9-m-Tolyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{28}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* analog der o-Tolyl-Verbindung (S., AU., *Soc.* **91**, 1236). — Krystalle (aus Benzol). F: 257° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln. — $C_{28}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelb, krystallinisch. — $2C_{28}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Ist bei 110° krystallwasserfrei. — Pikrat $C_{28}H_{19}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 191° (korr.).

3. ***9-p-Tolyl-3.4;5.6-dibenzo-acridin*** $C_{28}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* analog der o-Tolyl-Verbindung (S., AU., *Soc.* **91**, 1237). — Grünlichgelbe Rhomboeder (aus Benzol). F: 224° (korr.). — $C_{28}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. — $2C_{28}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe Krystalle. — Pikrat $C_{28}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 234° (korr.).

3. Stammkerne $C_{29}H_{21}N$.

1. ***2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin***, *α.β.γ.α'-Tetraphenyl-pyridin* $C_{29}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzal-acetophenon-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 842) mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 140—150° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 50). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension des Monoxims des Benzal-acetophenon-desoxybenzoins (K., SCH., *A.* **281**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Äther und Eisessig in der Wärme, in Alkohol und Benzol schon in der Kälte.

2. ***2.3.5.6-Tetraphenyl-pyridin***, *α.β.α'.β'-Tetraphenyl-pyridin* $C_{29}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α.γ-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan mit salzsaurem Hydroxylamin und

Alkohol auf 150° (CARPENTER, *A.* **302**, 233). — Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 233,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Äther, Ligroin und Eisessig, schwer in heißem Alkohol, leichter in siedendem Aceton und Benzol, leicht in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt bläuliche Fluorescenz.

V. Stammkerne $C_nH_{2n-41}N$.

Tetrabenzoacridin („Diphenanthracridin") $C_{29}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Amino-phenanthren mit Methylenjodid auf 150° (AUSTIN, *Soc.* **93**, 1764). — Blaßgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 320°. Destilliert unter vermindertem Druck fast unzersetzt. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

W. Stammkerne $C_nH_{2n-45}N$.

Pentaphenylpyridin $C_{35}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzamaron (Bd. VII, S. 849) mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 439) oder besser beim Erhitzen von Benzamaron [oder Isobenzamaron, Bd. VII, S. 851] mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung im Rohr auf 180° (K., W., *B.* **26**, 440, 441). — Säulen (aus Eisessig). F: 239—240°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, leicht in siedendem Eisessig.

Register für den zwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

B.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di-* siehe auch *Bis-

E.

F.

J.

K.

L.

M.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen. Verbesserungen. Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 325 Zeile 11 v. o. streiche: „; ARBUSOW, C. 1909 II, 684".
„ 325 „ 13 v. o. hinter: „17, 66" füge zu: „; ARBUSOW, Ж. 41, 431".

Zu Band II.

Seite 589 Zeile 1—14 v. o. ist zu streichen.
„ 781 „ 21 v. o. hinter: „Dimethylfumarsäurediamid(?)" füge ein: „, Dimethylmaleinsäurediamid(?) und Dimethylmaleinsäure-imid".
„ 897 Spalte 1 Textzeile 3 v. u. statt: „— glutarsäure 703, 704" lies: „— glutarsäure 704, 705".

Zu Band III.

Seite 897 Spalte 1 Zeile 1 v. u. streiche: „— butyronitril 310."
„ 897 „ 3 zwischen Zeile 27 und 28 v. o. schalte ein: „— butyronitril 310."

Zu Band IV.

Seite 43 Zeile 14 v. u. hinter: „(LE BEL)." schalte ein: „F: 207° (Zers.) (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 402), 212° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 493; *G.* 26 II, 164)."

Zu Band V.

Seite 322 Zeile 3 v. u. statt: „2.7-Dimethyl-chinolin" lies: „m-Toluidin".

Zu Band VI.

Seite 881 Textzeile 23 v. u. statt: „33°/₀iger" lies: „sehr verdünnter".

Zu Band VII.

Seite 681 Zeile 5 v. u. statt: „*C.* 1909 I" lies: „*C.* 1907 I".

Zu Band IX.

Seite 454 Zeile 4 v. u. statt: „No. 3240" lies: „No. 3164".
„ 814 „ 10 v. o. statt: „291,7 Cal." lies: „921,7 Cal."
„ 814 „ 24—25 v. o. streiche: „nach kurzem Stehen vom ausgeschiedenen N-Äthyl-N'-[β-brom-äthyl]-phthalamid (s. o.) abfiltrierte".
„ 873 „ 3 v. u. statt: „verseift" lies: „behandelt mit konz. Schwefelsäure und spaltet das entstandene Imid der α-Methyl-homophthalsäure (Syst. No. 3137)".

Zu Band XII.

Seite 83 Zeile 5 v. o. streiche: „im Druckrohr“.
„ 204 „ 21 v. o. statt: „(Z., *A.* **333**, 368, 369;“ lies: „(Z., *A.* **330**, 368, 369;“.
„ 908 Textzeile 3 v. u. zwischen: „p-Toluidin“ und: „entsteht“ füge ein: „auf dem Wasserbad“ und hinter: „(Eb., W.)“ füge zu: „, beim Erhitzen auf 200—220° 2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin, das zum Teil in 2.7-Dimethyl-acridin übergeht (Ullmann, *B.* **36**, 1019)“.
„ 910 Zeile 1 v. u. hinter: „(Syst. No. 3092)“ schalte ein: „und 2.7-Dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3401)“.
„ 1137 „ 25 v. o. hinter: „Hydrochlorid“ füge zu: „beim Erwärmen auf dem Wasserbad“.
„ 1137 „ 26 v. o. hinter: „um“ füge zu: „(Au.); beim Erhitzen auf 250—270° entsteht 1.4.5.8-Tetramethyl-acridin (Senier, Compton, *Soc.* **91**, 1933)“.
„ 1318 „ 11 v. o. statt: „3088“ lies: „3092“.

Zu Band XIV.

Seite 252 Zeile 7 v. o. statt: „Syst. No. 3240“ lies: „Syst. No. 3164“.
„ 650 „ 17 und 19 v. o. statt: „3.5-Dichlor-isatin“ lies: „5.7-Dichlor-isatin“.
„ 650 „ 29 v. u. nach: „Teigkonsistenz“ füge zu: „, Behandeln des Rückstands mit Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure“.
„ 650 „ 19, 17 und 11 v. u. statt: „3.5-Dibrom-isatin“ lies: „5.7-Dibrom-isatin“.

Zu Band XV.

Seite 100 Textzeile 11 v. u. statt: „1.2-Benzo-carbazol“ lies: „3.4-Benzo-carbazol“.
„ 562 Zeile 8 v. o. statt: „alkoh. Lösung“ lies: „alkal. Lösung“.

Zu Band XVI.

Seite 626 Textzeile 25 v. u. statt: „$C_{12}H_2ON_2Cl_4Br_2$“ lies: „$C_{12}H_4ON_2Cl_4Br_2$“.
„ 851 Zeile 1 und 2 v. o. statt: „$(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]As(OH)_2$“ lies: „$(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)_2$“.
„ 888 „ 11 v. u. statt: „$C_{25}H_{26}As_2$“ lies: „$C_{20}H_{26}As_2$“.

Zu Band XVII.

Seite 348 Zeile 15 v. o. streiche: „6-Oxy-1.2-diphenyl-pyridin bezw.“.

Zu Band XIX.

Seite 351 Zeile 10 v. u. statt: „204805“ lies: „240805“.
„ 355 „ 13 v. o. statt: „*Soc.* **103**, 261“ lies: „*Soc.* **103**, 361“.
„ 500 streiche Zeile 8 bis 10 v. o.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.

AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA